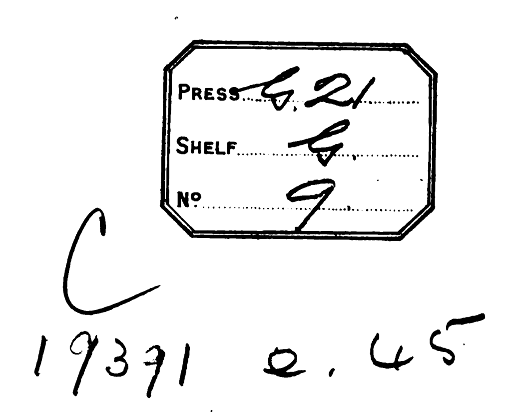
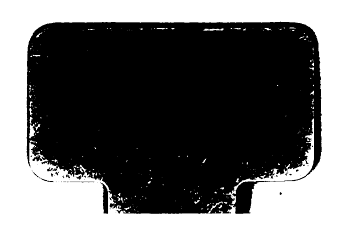








Die Werthlosigkeit

einer grossen Anzahl von chemischen Formeln,

dargethan

durch die Grösse der Fehler

in

Liebig's Analysen

und

Neues Verfahren

zur

Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile

von

Professor A. Krönig.

Berlin, 1866.
Verlag von Julius Springer.
Monbijouplatz 3.

Die Werthlosigkeit

einer grossen Anzahl von chemischen Formeln

dargethan

durch die Grösse der Fehler in Liebig's Analysen.

Offenes Sendschreiben

an

den Herrn Baron und Professor J. von Liebig.

a*

Sehr geehrter Herr Baron!

Am 12ten October vorigen Jahres schickte ich an Sie den nachfolgenden Brief.

Euer Hochwohlgeboren

erlaube ich mir beiliegend einen Aufsatz „über die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile" zu übersenden, mit der ergebensten Bitte, denselben in Ihre Annalen aufnehmen zu wollen. Würden Sie geneigt sein, meine Bitte zu erfüllen, so dürfte ich Sie wohl um einige Separatabdrücke ersuchen. Wenn Sie dagegen den Aufsatz zur Aufnahme nicht geeignet fänden, so hätten Sie wohl die Freundlichkeit, mir denselben wieder zugehen zu lassen. Von der auf Seite 3 und 59 des Aufsatzes erwähnten Broschüre beehre ich mich ein Exemplar beizulegen.

Mit dem Ausdrucke der ausgezeichnetsten Hochachtung verbleibe ich

Euer Hochwohlgeboren

ergebenster

Krönig.

Hierauf hatten Sie die Güte, mir am 23sten October zu antworten:

Hochgeehrter Herr Professor!

Ihre Abhandlung über die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile habe ich erhalten und mit Interesse gelesen; der Gegenstand eignet sich zu meinem Bedauern nicht für die Annalen, sondern mehr für ein Lehrbuch, und ich bitte Sie darum, die Zurücksendung nicht als ein Zeichen einer geringen Meinung von dem Werth Ihrer Arbeit anzusehen.

Mit dem Ausdrucke der vollkommensten Hochachtung

Ihr ergebener

J. v. Liebig.

Da nun einmal die Naturforscher den Drang in sich fühlen, die Gründe der Erscheinungen aufzusuchen, so werden Sie es auch mir

nicht verdenken, wenn ich mir die Frage vorlegte, welche Motive Sie zu Ihrer ablehnenden Antwort veranlasst haben könnten. Ich muss Ihnen gestehen, dass ich hierbei anfangs auf allerlei Ideen verfiel, die sich bei näherer Erwägung als völlig unhaltbar erwiesen.

Zuerst dachte ich, es möchte Sie vielleicht das etwas mathematische Aussehen meines Aufsatzes im Interesse einer gewissen Klasse von Lesern Ihrer Annalen zu dessen Zurückweisung bewogen haben. Denn Sie werden es mir zugeben, dass einige Chemiker grosse Verehrer der Mathematik nicht sind.

Es erschien zum Beispiel in Braunschweig 1862 der erste Theil eines dreibändigen Lehrbuchs der Chemie für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium. Hier heisst es auf Seite 8: „Die Temperatur aber, bei der Quecksilber fest wird, ist vierzig mal niedriger, als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert.“ Hierin sind 2 mathematische Fehler enthalten, von denen jeder die Aufmerksamkeit in mehr als gewöhnlichem Grade zu fesseln geeignet ist. Der eine besteht darin, dass der Verfasser die beim ersten Rechenunterricht nicht selten zu beobachtende Verwechslung der Zahlen 1 und 0 begeht. Er meint, 40 mal 0 wäre eben so viel wie 40 mal 1, die Temperatur + 40° wäre also 40 mal höher, die Temperatur — 40° wäre 40 mal niedriger wie die Temperatur 0°, der Gefrierpunkt des Wassers. Nach der Réaumur'schen Scala würde der Erstarrungspunkt des Quecksilbers nur 32 mal niedriger wie der Gefrierpunkt des Wassers sein. Wie der Verfasser in England, ich meine bei Zugrundelegung der Fahrenheit'schen Scala, über dieselben beiden Temperaturen (— 40° und + 32°) denken würde, wage ich nicht zu errathen.

Der zweite Fehler des Verfassers besteht darin, dass dem rein willkürlich gewählten Nullpunkt der Thermometerscala die Bedeutung beigelegt wird, als ob er zwei einander entgegengesetzte Zustände der Materie von einander schiede, die sich etwa wie Vermögen und Schulden zu einander verhielten.

In Preussen pflegt man die Grösse von Soldaten nach einer in Zolle getheilten Scala anzugeben, deren Nullpunkt bei 5 Fuss oder 60 Zoll liegt. Von einem Manne, der zum Beispiel 5 Fuss 6 Zoll gross ist, sagt man, er habe 6 Zoll. Nach dem Raisonnement des genannten Lehrbuchs der Chemie würde bei Vermeidung jenes ersten Fehlers ein Mann von 67 Zoll Höhe 7 mal grösser sein wie ein Mann von 61 Zoll Höhe; denn jener hat 7 Zoll, der letztere aber nur 1 Zoll.

Ueber Decimalbrüche ist derselbe Verfasser ebenfalls nicht zu vollkommener Klarheit gediehen. Auf Seite 18 sagt er: „Zur Verwandlung

der Fahrenheit'schen Grade in Celsius'sche zieht man von der gegebenen Zahl 32 ab und multiplicirt den Rest mit $^5/_9$, oder, was dasselbe ist, mit 0,55." Hier muss ich zunächst gestehen, dass ich den Grund nicht zu entdecken weiss, warum überhaupt der gewöhnliche Bruch $^5/_9$, mit dem sich ganz leicht rechnen lässt, durch einen Decimalbruch ersetzt werden soll. Wenn nun aber doch der Verfasser durch Erwägungen, die vielleicht nur für mich unergründlich sind, sich bewogen fand, den Bruch $^5/_9$ durch einen zweistelligen Decimalbruch zu ersetzen, so hätte er doch wenigstens wissen sollen, dass hierzu 0,56 der geeignetste ist, nicht aber 0,55. Nach des Verfassers Vorschrift findet man, dass 212° Fahrenheit $= (212 - 32) \times 0{,}55 = 99°$ Celsius sind. Hier beträgt der Fehler einen ganzen Grad. Bei Benutzung des Decimalbruchs 0,56 statt $^5/_9$ findet man 212° Fahrenheit = 100,8° Celsius, wo der Fehler doch nur 0,8, also weniger als 1, beträgt. Beide Zahlen zeigen übrigens, dass weder 0,55 noch 0,56, also überhaupt gar kein zweistelliger Decimalbruch geeignet ist, bei der Umrechnung der Fahrenheit'schen Grade in Celsius'sche den gewöhnlichen Bruch $^5/_9$ zu ersetzen.

Auch Sie selbst haben sich wohl mit der Mathematik nur wenig befreundet. Diese meine Vermuthung stützt sich auf eine Gleichung, welche Sie in dem fünfzigsten Ihrer chemischen Briefe aufstellen (Ausgabe von 1865, Seite 508). Sie sagen dort: „Die chemischen Wahrheiten in diesen Briefen lassen sich in einer einfachen Formel ausdrücken, welche von weitem wie eine mathematische aussieht, die aber ein Jeder versteht:

$$E = N - W.$$

Das grosse E in dieser Formel bedeutet Ertrag (Korn, Kartoffeln, Rüben etc.), das N bedeutet Nahrung (Phosphorsäure, Kali, Kalk, Ammoniak etc.), W heisst Widerstand.

In Worten ausgedrückt heisst die Formel:

Die Höhe des Ertrags (eines Feldes) entspricht oder steht im Verhältniss zur Nahrung im Boden (zu den Bedingungen der Erzeugungen des Ertrags) weniger (minus) aller der Ursachen und Widerstände, welche die Nahrung an der Erzeugung des Ertrags hindern. Wenn der Buchstabe N sechs Apfelschnitte und W drei Finger bedeuten, welche zwei Apfelschnitte von den sechs festhalten, so sind nur die vier andern frei, und könnten zum Beispiel von einem andern gegessen werden.

Der ganze Inhalt dieser Briefe ist nur eine Entwicklung dieser Formel."

Keiner, der die Elemente der Buchstabenrechnung nur einigermassen verstanden hat, würde sich zur Aufstellung Ihrer Gleichung ent-

schliessen können. Es bedarf kaum der Mathematik, um einzusehen, dass man von Phosphorsäure und Kali keine Ursachen und Widerstände, von sechs Apfelschnitten nicht drei Finger abziehen kann.

Auch aus dem letzten Ihrer citirten Sätze: „Der ganze Inhalt dieser Briefe ist nur eine Entwicklung dieser Formel“ kann derjenige, der Ihre chemischen Briefe gelesen hat, entnehmen, wie wenig Sinn für Mathematik, für richtige Auffassung von Grössenverhältnissen Sie besitzen. Sie würden dem Inhalte Ihrer chemischen Briefe grossen Zwang anthun müssen, wenn Sie nur den zehnten Theil desselben auf die Discussion jener Formel zurückführen wollten. Ihnen gefällt eine solche Schreibweise, bei welcher die eben vorliegende Sache bis in's ungemessene übertrieben wird. Ich könnte eine grosse Anzahl von Beispielen dafür anführen.

Ich weiss indessen aus dem ersten Ihrer chemischen Briefe, eine wie hohe Achtung Sie der Mathematik zollen. Ich bin danach fest überzeugt, dass das mathematische Aussehen meines Aufsatzes, zu dessen Verständniss übrigens mehr als die Kenntniss der Decimalbruchrechnung kaum erforderlich ist, nach Ueberwindung des ersten unwillkürlichen Missbehagens einen dauernd ungünstigen Eindruck keinenfalls in Ihnen hervorrufen konnte.

Nachdem somit mein erster Gedanke über den Grund Ihrer ablehnenden Antwort als unmöglich zurückgewiesen war, kam ich auf eine andere, jedoch eben so falsche Vermuthung. Ich dachte nämlich, es hätte Ihr Missfallen erregt, dass auf Seite 3 meines Aufsatzes von einer den Chemikern häufig vorkommenden und doch in chemischen Schriften nie mit einer Silbe besprochenen Aufgabe die Rede ist, während doch unter anderen von Ihnen selbst schon im Jahre 1842 in dem ersten Bande Ihres Handwörterbuchs der Chemie das Problem der Ableitung der Formel einer Verbindung aus ihrer Gewichtszusammensetzung so vollständig erörtert worden ist. Allein Sie haben, wie ich aus Ihrem freundlichen Schreiben entnehme, meinen Aufsatz mit Interesse und demnach gewiss auch mit Aufmerksamkeit gelesen. Folglich ist ein solches Missverständniss, welches auf der Verwechslung zweier einigermassen von einander verschiedener Probleme beruhen würde, bei Ihnen nicht annehmbar. Denn die Aufgabe, für deren Behandlung ich dort die Priorität in Anspruch nehme, ist nicht die, eine Analyse in eine Formel umzurechnen, sondern vielmehr die der Ersetzung mehrerer gegebener grösserer Zahlen durch andere kleinere, die zu einander nahe in demselben Verhältniss wie jene grösseren Zahlen stehen. Die letzte Frage wird zwar, falls nicht mehr als zwei Zahlen gegeben sind, in den Lehr-

büchern der Arithmetik vermittelst der Kettenbrüche behandelt. Dieses Verfahren ist jedoch für chemische Zwecke fast vollständig unbrauchbar. Die auf mehr als zwei Zahlen bezügliche Aufgabe ist aber, so weit mein Wissen reicht, wirklich niemals weder von einem Mathematiker, noch von einem Chemiker besprochen worden.

Dies alles war Ihnen klar. Ferner sahen Sie auch ein, dass meine Art, eine chemische Formel abzuleiten, von der Ihrigen ganz wesentlich verschieden ist, insofern als ich die möglichen Fehler der Analysen auf das allergenaueste in Rechnuug ziehe, während Sie die jedenfalls sehr bequeme, aber leider der Wirklichkeit nicht entsprechende Annahme machen, dass alle Analysen vollkommen oder doch nahe vollkommen fehlerfrei sind.

Die Möglichkeit des Falles, dass ein Chemiker aus einer mit Fehlern behafteten Analyse eine Formel abzuleiten habe, und das Zugeständniss, dass eine solche Aufgabe gewisse Schwierigkeiten mit sich führe, habe ich nirgend anders ausgesprochen gefunden als in H. Kopp's ausgezeichnetem Lehrbuche: „Theoretische Chemie und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.“ (2. Auflage Braunschweig 1863). Hier heisst es auf Seite 71: „Wohl aber kann die Aufstellung der empirischen Formel erschwert sein, wenn — wie dies in Wirklichkeit immer der Fall ist — die procentische Zusammensetzung das Resultat einer der Wahrheit nur mehr oder weniger sich nähernden Analyse ist.“ Wie man aber diesen Schwierigkeiten gegenüber sich zu verhalten habe, darüber sagt auch Kopp kein Wort.

Da ich nun nicht annehmen konnte, dass Ihnen die vorgeführten, auf der Hand liegenden Thatsachen verborgen geblieben wären, so sah ich mich gezwungen, auch meine zweite Vermuthung über den Grund Ihrer ablehnenden Antwort fallen zu lassen.

Endlich noch war ich fast auf dem Wege mir einzubilden, es seien Ihnen gewisse Aeusserungen in meiner Antikritik und in dem letzten Paragraphen meines Aufsatzes so verletzend gegen die Majorität der heutigen Chemiker erschienen, dass Sie die Zurückweisung meines Aufsatzes für Ihre Pflicht halten mussten. So habe ich in meiner Antikritik (Seite 18 und folgende) den Nachweis geführt, dass die ganze Lehre von der chemischen Verwandtschaft lediglich auf eine Wiedergabe der Thatsachen durch andere Worte hinausläuft, und dass demzufolge durch jene Lehre nicht das allermindeste erklärt werden kann, während doch namentlich Sie selbst (zum Beispiel in Ihren chemischen Briefen) sich der angenehmen Illusion hingeben, als ob durch die Affinitätslehre unzählige sonst dunkle Erscheinungen in das hellste Licht gesetzt würden. Ferner

heisst es auf Seite 59 meines Aufsatzes: „Est ist jetzt fast üblich, die Lehrbücher der Chemie, was die genannte Beziehung betrifft, in einer Weise abzufassen, als ob Chemie und Logik die unvereinbarsten Gegensätze von der Welt wären.“ Allein wenn auch solche Ansichten sich Ihrer persönlichen Zustimmung vielleicht nicht erfreuen, so sind Sie doch jedenfalls als Redacteur viel zu hochherzig, als dass Sie darum einer Abhandlung, wenn sie sonst geeignet wäre die Wissenschaft zu fördern, die Aufnahme in Ihre Annalen versagen sollten. Sind übrigens meine Ansichten begründet, so ist es dienlich sie auszusprechen; sind sie unbegründet, so wird sich wohl ein Chemiker finden, der dieselben mit Gründen zurückweist.

Schliesslich ist es mir aber doch gelungen, die richtige Antwort auf die von mir gestellte Frage zu entdecken. Sie liegt darin, dass ich die eigentliche Quintessenz oder Pointe meines Aufsatzes nicht klar genug ausgesprochen habe, wenigstens nicht so klar, dass Sie dieselbe aufgefasst hätten. Est ist einmal nicht jedem gegeben, mit solcher Ausführlichkeit zu schreiben, mit der Sie zum Beispiel Ihre Agriculturchemie abgefasst haben. Ich glaube gewiss, dass Sie das Volumen dieses zweibändigen Werkes durch blosses Streichen der Wiederholungen auf die Hälfte würden reduciren können. Aber auch zu grosse Kürze ist ein Fehler. Ich kann Ihnen deshalb für die Zurückweisung meines Aufsatzes nur dankbar sein, weil ich dadurch darauf hingewiesen wurde, dass eine Abhandlung, welche nicht fähig ist Sie zu überzeugen, auch von vielen anderen Chemikern ihrer wahren Tragweite nach verkannt werden muss.

Desshalb habe ich mir denn jetzt die Aufgabe gestellt, in diesem offenen Schreiben das Fundamental-Princip meines Ihnen schon bekannten Aufsatzes so klar auszusprechen und mit so bündigen Beweisen zu belegen, dass auch Sie dasselbe als richtig anzuerkennen sich gezwungen sehen werden.

Mein Aufsatz handelt „Ueber die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile“. Hierüber herrscht bei den Chemikern ein ganz gründlicher Irrthum. Sie meinen nämlich, wenn eine chemische Verbindung analysirt sei, so liesse sich aus den Ergebnissen dieser Analyse nur eine einzige Formel ableiten. Ich dagegen behaupte: aus jeder beliebigen Gewichtszusammensetzung — mag sie nun aus einer Analyse oder vielleicht auch nur aus der Phantasie eines Chemikers hervorgegangen sein — lassen sich unter Berücksichtigung der bei einer Analyse nie zu vermeidenden Fehler unzählig viele Formeln ableiten. Es versteht sich hier wohl von selbst, dass ich eine

Formel, die aus einer anderen durch Multiplication oder Division aller Atomzahlen vermittelst einer und derselben ganzen Zahl entstanden ist, nicht als eine neue Formel rechne, und dass ich also zum Beispiel die Formeln CHO, $C^2H^2O^2$, $C^3H^3O^3$ und so weiter nur als eine einzige Formel betrachte.

Einen Beweis für die Richtigkeit meiner Behauptung, die sich natürlich nur auf sogenannte empirische, nicht aber auf rationielle Formeln bezieht, brauche ich wohl nicht mehr zu führen. Nehmen Sie irgend eine beliebige procentische Zusammensetzung an, machen Sie über die Fehler irgend eine Feststellung (nur nicht die, dass alle Fehler gleich Null sind), und bedienen Sie sich meines Verfahrens; stets wird sich Ihnen eine unbegrenzte Anzahl von Formeln ergeben.

Die von mir behauptete Wahrheit ist indessen nicht allein ganz neu und unerwartet; sie kann auch nicht verfehlen, auf die Theorie der Chemie einen sehr bedeutenden Einfluss auszuüben. Das letztere bezweifeln Sie offenbar. Mit Ihrer geneigten Zustimmung muss ich mir deshalb erlauben, für meine Meinung einen Beweis zu führen, der geeignet ist, gerade auf Sie sehr überzeugend zu wirken.

Im ersten Bande Ihres Handwörterbuchs der Chemie (erste Auflage Seite 392) leiten Sie aus der procentischen Zusammensetzung des amygdalinsauren Baryts die Formel $C_{40}H_{52}O_{24}$,BaO für dieses Salz ab. Von der unumstösslichen Richtigkeit dieser Formel sind Sie fest überzeugt. Sie sprechen allerdings von der Nothwendigkeit, die Grenzen der Beobachtungsfehler aufzusuchen und zu vergleichen. Sie erwägen insbesondere die Frage, ob es möglich wäre, dass 1 Atom amygdalinsaurer Baryt entweder mehr oder weniger als 40 Atome Kohlenstoff enthielte. Bei der ersteren Annahme ist, wie Sie meinen, die Unmöglichkeit selbstverständlich. Ueber die zweite Annahme bemerken Sie mit feinem mathematischem Takt, dass die Richtigkeit Ihrer Formel schon dann zweifelhaft werden würde, wenn sich aus der Analyse ein Kohlenstoffgehalt von $39^1/_2$ Atom ableiten liesse. Sie meinen aber den Beweis zu führen, dass ein solcher Kohlenstoffgehalt nur bei einer ganz unwahrscheinlichen Grösse des Kohlenstofffehlers bestehen könnte.

Hiergegen wollen Sie mir gütigst gestatten anzuführen, zu welchen Resultaten das in meiner Abhandlung beschriebene Rechenverfahren leitet. Eben so wie Sie mache ich die Annahme, dass in 1 Atom des amygdalinsauren Baryts nur 1 Atom Baryt enthalten ist. Dann ist die Anzahl der sich ergebenden Formeln nicht mehr unendlich gross, sondern endlich. Eben so wie Sie nehme ich ferner an, dass die Anzahl der Wasserstoffatome eine gerade sein muss, während die Anzahl der Koh-

lenstoffatome nach Belieben gerade oder ungerade sein kann. Unter Berücksichtigung der möglichen Fehler finde ich dann, nicht wie Sie, eine einzige, sondern mehr als 400, schreibe vierhundert Formeln für den amygdalinsauren Baryt. Auch sind in einem Atom dieses Salzes nicht nothwendig 40, sondern mindestens 31 und höchstens 47 Atome Kohlenstoff enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome schwankt zwischen 40 und 64, die der Sauerstoffatome zwischen 18 und 32.

Sie staunen; Sie halten mich für irre. Ich werde Ihnen jedoch den Beweis für die Richtigkeit meiner Angaben nicht schuldig bleiben.

Aus meinem Aufsatze, den Sie ja mit Interesse gelesen haben, werden Sie sich erinnern, dass zur Anwendung meines Rechenverfahrens zu allererst die Feststellung der Grösse der möglichen Fehler erfolgen muss. Diese Anforderung erscheint, wie ich mit Bedauern zuzugeben gezwungen bin, als eine ganz widerwärtige, sobald es sich bei einem Chemiker um die eigenen Analysen handelt. Es ist, als ob man ein Bekenntniss ablegen sollte, nicht etwa über die bisher begangenen, sondern über alle Sünden, zu deren Begehung man überhaupt fähig wäre. Für einen Fremden jedoch macht es, namentlich gegenüber einem Mann, der sich um die organische Chemie und die organische Analyse so ausserordentliche Verdienste wie Sie erworben hat, gar keine Schwierigkeit, sich über die grössten möglichen Fehler ein nahezu richtiges Urtheil zu bilden. Bei der bedeutenden Anzahl der von Ihnen ausgeführten Analysen ist es nämlich sehr wahrscheinlich, dass die grössten factisch von Ihnen gemachten Fehler nur wenig kleiner sind als die grössten Fehler, die Ihnen überhaupt zugetraut werden dürfen. Bei Chemikern, die weniger Analysen gemacht haben, liesse sich dasselbe natürlich nicht behaupten. Man braucht also nur aus den in Ihren sämmtlichen Analysen vorkommenden Fehlern jedes Mal den obersten und untersten auszusuchen, um die gewünschten Fehlergrenzen zu erhalten. Auf alle Fälle ist es klar, dass man statt der genannten keine engeren Grenzen würde annehmen dürfen. Denn wollte man dies thun, so würde man aus einigen Ihrer Analysen die betreffende Formel nicht ableiten können.

Da ich in diesem offenen Schreiben eben so wenig wie in meiner Abhandlung mit der Absicht umgehe, statt irgend einer bisher für richtig gehaltenen Formel eine bessere an die Stelle zu setzen, so erachte ich es nicht für nothwendig, aus allen von Ihnen gemachten Analysen die Fehler zu sammeln. Hätte ich dies gethan, so würden vielleicht einige der nachfolgenden Zahlen noch grösser ausgefallen sein. Ich beschränkte meine Untersuchung auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor. Ich rechnete die Fehler eben so wie auf Seite 12 meines Aufsatzes (Fehler =

Berechnung — Analyse). Als oberste und unterste Fehler fand ich für Kohlenstoff + 1,43 und — 3,60 in 100 Bestimmungen, für Wasserstoff + 0,20[1]) und — 0,58 in 100 Bestimmungen, für Stickstoff + 3,35 und — 3,32 in 59 Bestimmungen, für Chlor + 5,05 und + 0,28 in 8 Bestimmungen.

Die genannten Zahlen beanspruchen in der Wissenschaft eine hohe Bedeutung. Denn ich hoffe mich sowohl Ihrer, wie auch der Zustimmung aller anderen Chemiker zu erfreuen, wenn ich in Ihnen den Meister der organischen Analyse erblicke. Besser aber wie der Meister kann es ein anderer nicht machen. Hieraus folgt, dass die eben angeführten Zahlen als diejenigen Fehlergrenzen zu betrachten sind, welche für einzelne Chemiker vielleicht noch erweitert werden müssen (wie dies auch aus der Tabelle auf Seite 13 meines Aufsatzes hervorgeht), die aber enger für keinen Chemiker gezogen werden dürfen.

Was den Baryt betrifft, so werden Sie auf dem Felde der unorganischen Analyse wohl selbst nicht die Meisterschaft beanspruchen. Ich brauchte mich deshalb nicht zu beschränken auf Barytbestimmungen, welche von Ihnen herrührten. Solcher fand ich auch zu wenige. Ich nahm die 20 ersten Barytbestimmungen aus dem vierten Theile von Gmelin's Handbuch der Chemie (dem ersten Theile der organischen Chemie). Als obersten und untersten Fehler erhielt ich + 3,20 und — 1,69.

Vermittelst dieser Daten ergeben sich für den amygdalinsauren Baryt 413 Formeln. Es würde Sie nur ermüden, und ich würde es auch für zwecklos halten, Ihnen dieselben sämmtlich vorzuführen. Einige wenige jedoch erlaube ich mir nebst den daraus berechneten Procentgehalten und Fehlern namhaft zu machen.

Die Formel 1 enthält gleichzeitig die kleinsten Atomzahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Formel 2 enthält gleichzeitig die grössten Atomzahlen derselben Elemente. Die Formel 1 giebt ausserdem noch das kleinste Atomgewicht und den grössten Procentgehalt an Baryt. Die Formel 3 giebt das grösste Atomgewicht und ausserdem den kleinsten Procentgehalt an Baryt. Dieselbe Formel 3 giebt den geringsten Procentgehalt an Kohlenstoff. Die Formel 4 ergiebt den grössten

[1]) Wegen eines Augenleidens darf ich nicht lesen und schreiben. Ich hoffe indessen, dass die Anzahl der hierdurch veranlassten Irrthümer nicht bedeutend sein wird. Auf einen derselben, dessen Redressirung nur unnütze Mühe verursacht haben würde, muss ich hier aufmerksam machen. Es hätte nämlich der grösste positive Wasserstofffehler nicht + 0,20, sondern + 0,35 betragen müssen (siehe unten Seite 15*). Durch diese Aenderung würde die Anzahl der Formeln des amygdalinsauren Baryts auf nahe 500 steigen.

Procentgehalt an Kohlenstoff. Die Formeln 5 und 6 endlich ergeben bezüglich den kleinsten und den grössten Procentgehalt an Wasserstoff.

Auf die Formeln 3 und 4 wollen Sie mir erlauben noch besonders Ihre Aufmerksamkeit zu lenken. Die Formel 3 mit dem kleinsten Procentgehalt an Kohlenstoff enthält 42 Atome dieses Elements; dagegen enthält die Formel 4, welche den grössten Kohlenstoffgehalt giebt, 38, also 4 Atome Kohlenstoff weniger als jene. Diese Erscheinung steht mit Ihrer am angeführten Orte dargelegten Theorie im directesten Widerspruch. Denn Sie halten es für selbstverständlich, dass einer grösseren Atomzahl auch ein grösserer Procentgehalt entsprechen muss. Nichts anderes als diese jämmerliche Wissenschaft mit Namen Regel de tri ist Schuld an solchen perfiden Resultaten. Strafen Sie dieselbe mit Ihrer Verachtung.

	Fehlergrenzen	Analyse.
BaO	+ 3,20 — 1,69	14,11
C	+ 1,43 — 3,60	44,53
H	+ 0,20 — 0,58	5,02

	1.		2.		3.	
	$BaO, C^{31} H^{40} O^{20}$	F.	$BaO, C^{47} H^{64} O^{28}$	F.	$BaO, C^{42} H^{62} O^{32}$	F.
BaO	17,29	+ 3,18	12,45	— 1,66	12,43	— 1,68
C	42,03	— 2,50	45,89	+ 1,36	40,94	— 3,59
H	4,52	— 0,50	5,20	+ 0,18	5,04	+ 0,02
O	36,16		36,45		41,59	
	100,00		99,99		100,00	

	4.		5.		6.	
	$BaO, C^{38} H^{43} O^{21}$	F.	$BaO, C^{40} H^{48} O^{25}$	F.	$BaO, C^{37} H^{54} O^{24}$	F.
BaO	15,41	+ 1,30	14,15	+ 0,04	14,78	+ 0,67
C	45,92	+ 1,39	44,40	— 0,13	42,90	— 1,63
H	4,83	— 0,19	4,44	— 0,58	5,22	+ 0,20
O	33,84		37,00		37,10	
	100,00		99,99		100,00	

Von der Mittheilung der übrigen 407 Formeln nehme ich Abstand. An deren Stelle möchte ich Ihnen jedoch eine Rechnung von geringerem Umfange vorführen, aus welcher Sie mit grosser Wahrscheinlichkeit entnehmen können, dass die von mir angegebene Zahl 413 nicht zu gross ist. Um eine Rechnung von geringerem Umfange zu bekommen, musste ich engere Fehlergrenzen annehmen. Zu diesem Behufe schloss ich bei allen Fehlern 20 Procent aus, nämlich 10 Procent oberste und 10 Procent unterste Fehler. Es waren dies die folgenden.

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Kohlenstofffehler in Liebig's Analysen (100 Bestimmungen).

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+1,43 = 61,02 — 59,59	Acetal $C^{12}H^{14}O^{4}$	4	807
+1,27 = 60,74 — 59,47	Hippursäure $C^{18}NH^{9}O^{6}$	6	57
+0,95 = 24,29 — 23,24	Bichlorvinafer $C^{4}H^{4}Cl^{2}$	4	696
+0,92 = 36,36 — 35,44	Allophanvinester $C^{8}N^{2}H^{8}O^{6}$	5	19
+0,78 = 42,48 — 41,70	Kratinin $C^{8}N^{3}H^{7}O^{2}$	5	373
+0,76 = 36,11 — 35,35	SalzsauresThialdin $C^{12}NH^{13}S^{4}$,HCl	5	48
+0,71 = 80,00 — 79,29	Benzil $C^{28}H^{10}O^{4}$	6	145
+0,70 = 28,24 — 27,54	Ammelid $C^{12}N^{9}H^{9}O^{6}$	5	166
+0,59 = 73,68 — 73,09	Benzilsäure $C^{28}H^{12}O^{6}$	6	142
+0,50 = 69,42 — 68,92	Benzamid $C^{14}NH^{7}O^{2}$	6	115
. . . .			
—0,76 = 59,82 — 60,58	Chlorbenzoyl $C^{14}H^{5}ClO^{2}$	6	89
—0,84 = 27,91 — 28,75	Cyanylsäure $C^{6}N^{3}H^{3}O^{6}$	5	153
—0,91 = 32,22 — 33,13	Mykomelinsäure $C^{8}N^{4}H^{5}O^{5}$	5	315
—0,94 = 37,21 — 38,15	Trigensäure $C^{8}N^{3}H^{7}O^{4}$	5	46
—1,03 = 11,34 — 12,37	Weinschwefelsaurer Baryt $C^{4}H^{5}BaO^{2}, 2SO^{3} + 2Aq.$	4	728
—1,34 = 16,30 — 17,64	Unlösliches Chloral $C^{4}HCl^{3}O^{2}$	4	898
—1,61 = 10,07 — 11,68	Cloroform $C^{2}HCl^{3}$	4	277
—1,80 = 16,30 — 18,10	Chloral $C^{4}HCl^{3}O^{2}$	4	895
—3,22 = 24,76 — 27,98	Clorcyanamid $C^{6}N^{5}H^{4}Cl$	5	168
—3,60 = 31,44 — 35,04	Pikrinsäure $C^{12}N^{3}H^{3}O^{14}$	5	682

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Wasserstofffehler in Liebig's Analysen (100 Bestimmungen). [1]

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+0,35 = 4,05 — 3,70	Bichlorvinafer $C^{4}H^{4}Cl^{2}$	4	696
+0,35 = 3,15 — 2,80	Mesitchloral $C^{6}H^{4}Cl^{2}O^{2}$	4	798
+0,25 = 3,31 — 3,06	Weinschwefelsaurer Baryt $C^{4}H^{7}BaO^{3}, 2SO^{3} + 2Aq.$	4	728

[1]) Ob der Wasserstofffehler +0,68 (Band 4, Seite 895), welcher durch die irrthümliche Annahme entstanden ist, dass der betreffende Körper keinen Wasserstoff enthielte, hier auch hätte aufgenommen werden müssen, lasse ich unentschieden.

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+0,22 = 1,91 — 1,69	Weinphosphorsaurer Baryt $BaO, C^4H^5BaO^2, PO^5$	4	712
+0,20 = 11,86 — 11,66	Acetal $C^{12}H^{14}O^4$	4	807
+0,16 = 1,35 — 1,19	Weinphosphorsaurer Baryt krystall. $BaO, C^4H^5BaO^2, PO^5 + 12Aq.$	4	712
+0,16 = 3,70 — 3,54	Zweifachhydrothioncyan $C^2NH^2S^2$	4	497
+0,14 = 3,31 — 3,17	Weinschwefelsaurer Baryt $C^4H^5BaO^2, 2SO^3 + 2Aq.$	4	728
+0,10 = 9,09 — 8,99	Aldehyd $C^4H^4O^2$	4	613
+0,10 = 7,02 — 6,92	Salzsaures Thialdin $C^{12}NH^{13}S^4, HCl$	5	48
. . . .			
—0,22 = 6,17 — 6,39	Carbothialdin $C^5NH^5S^2$	5	28
—0,26 = 5,26 — 5,52	Mandelsäure $C^{16}H^8O^6$	6	44
—0,27 = 3,50 — 3,77	Uramil $C^8N^3H^5O^6$	5	311
—0,27 = 0,63 — 0,90	Alloxansaurer Strontian $C^8N^2H^2Sr^2O^{10} + 8Aq.$	5	298
—0,41 = 4,59 — 5,00	Bernsteinsäure $C^8H^5O^7$	5	257
—0,48 = 2,75 — 3,23	Chlorcyanamid $C^6N^5H^4Cl$	5	168
—0,49 = 0,68 — 1,17	Unlösliches Chloral $C^4HCl^3O^2$	4	898
—0,52 = 5,42 — 5,94	Trigensäure $C^8N^3H^7O^4$	5	46
—0,54 = 2,07 — 2,61	Inosinsaurer Baryt $C^{10}N^2H^5BaO^{10}$	5	618
—0,58 = 9,09 — 9,67	Essigvinester $C^8H^8O^4$	4	780

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Stickstofffehler in Liebig's Analysen (59 Bestimmungen).

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+3,35 = 18,34 — 14,99	Pikrinsäure $C^{12}N^3H^3O^{14}$	5	682
+2,16 = 18,34 — 16,18	Pikrinsäure $C^{12}N^3H^3O^{14}$	5	682
+1,57 = 49,41 — 47,84	Ammelid $C^{12}N^9H^9O^6$	5	166
+1,32 = 32,56 — 31,24	Trigensäure $C^8N^3H^7O^4$	5	46
+1,31 = 16,22 — 15,01	Allophansaurer Baryt $C^4N^2H^3BaO^6$	5	18

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+0,70 = 21,21 — 20,51	Allophanvinester $C^8N^2H^8O^6$	5	19
. . . .			
—0,61 = 9,40 — 10,01	Hydrobenzamid $C^{42}N^2H^{18}$	6	150
—0,65 = 25,45 — 26,10	Thionursaures Ammoniak $2NH^3, C^8N^3H^5O^8, 2SO^2 + 2Aq.$	5	317
—0,78 = 37,58 — 38,36	Mykomelinsäure $C^8N^4H^5O^5$	5	315
—1,14 = 28,28 — 29,42	Salpetersaures Silberoxyd Ammelin $C^6N^5H^5O^2, AgO, NO^5$	5	165
—2,22 = 29,58 — 31,80	Purpursaures Ammoniak $C^{16}N^6H^8O^{12}$	5	327
—3,32 = 29,58 — 32,90	Purpursaures Ammoniak $C^{16}N^6H^8O^{12}$	5	327

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Chlorfehler in Liebig's Analysen (8 Bestimmungen).

Fehler.	Name und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+5,05 = 72,15 — 67,10	Unlösliches Chloral $C^4HCl^3O^2$	4	898
. . . .			
+0,28 = 17,75 — 17,47	Salzsaures Thialdin $C^{12}NH^{13}S^4, HCl$	5	48

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Barytfehler in Analysen verschiedener Chemiker (20 Bestimmungen).

Fehler.	Namen und Formel.	Stelle aus Gmelin. Band	Seite
+3,20 = 60,03 — 56,83	Essigsaurer Baryt $C^4H^3BaO^4$	4	634
+1,66 = 58,56 — 56,90	Weinphosphorsaurer Baryt $BaO, C^4H^5BaO^2, PO^5$	4	712
. . . .			
—1,32 = 67,43 — 68,75	Ameisensaurer Baryt C^2HBaO^4	4	234
—1,69 = 31,64 — 33,33[1]	Einfachcyaneisenbaryumcalium $KBaFeCy^3, 3Aq.$	4	387

[1]) Hier habe ich den von Gmelin angegebenen berechneten und beobachteten Gehalt an Barium in Baryt umgerechnet.

Durch Ausschliessung der hier aufgeführten grössten Fehler im Betrage von je 20 Procent für Baryt, Kohlenstoff und Wasserstoff erhalte ich die meiner beabsichtigten Berechnung der Formeln des amygdalinsauren Baryts zu unterbreitenden Fehlergrenzen, nämlich für Kohlenstoff + 0,49 und — 0,75, für Wasserstoff + 0,09 und — 0,21, für Baryt + 1,65 und — 1,31.

Sie wollen gütigst genehmigen, dass ich mit wenigen Worten darauf eingehe, welchen Erfolg die Ausschliessung von 20 Procent Fehlern bei Baryt, Kohlenstoff und Wasserstoff durchschnittlich nach sich ziehen muss. Stellen wir uns vor, es seien 100 Analysen von Körpern ausgeführt, welche sämmtlich aus Baryt, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und es seien ferner die je 100 Fehler der 3 erstgenannten Körper berechnet. Wenn man nun je 20 Bestimmungen von Baryt, Kohlenstoff und Wasserstoff ausschliesst, so entsteht die Frage, wie viele von den gegebenen 100 Verbindungen nach dieser Ausschliessung übrig bleiben. Die kleinste mögliche Zahl der ausgeschlossenen Verbindungen beträgt offenbar 20, die grösste beträgt 60. Die grösste Zahl der übrigbleibenden Verbindungen beträgt also 80, die kleinste 40. Wie gross aber ist die Durchschnittszahl der übrigbleibenden Verbindungen, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat? Wenn man zuerst p_1 Procent von Fehlern der ersten Art ausschliesst, so ist die Anzahl der von 100 übrigbleibenden Verbindungen

$$100 \cdot \frac{100 - p_1}{100}.$$

Werden hiervon wieder p_2 Procent von Fehlern der zweiten Art gestrichen, so ist die Anzahl der übrigbleibenden Verbindungen

$$100 \cdot \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{100 - p_2}{100}.$$

Werden hiervon endlich noch p_3 Procent Fehler der dritten Art gestrichen, so bleiben übrig

$$100 \cdot \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{100 - p_2}{100} \cdot \frac{100 - p_3}{100}$$

Verbindungen. Setzt man hierin $p_1 = p_2 = p_3 = 20$, so findet man 51,2. Es ergiebt sich das Resulat: Wenn man aus den anfänglich gegebenen Verbindungen von den Baryt-, Kohlenstoff- und Wasserstofffehlern je 20 Procent fortlässt, so beträgt die Anzahl der übrigbleibenden Verbindungen durchschnittlich 51,2 Procent oder ungefähr die Hälfte. Wollte man also bei allen aus Baryt, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körpern zur Ableitung der Formel aus der Analyse die zuletzt genannten Fehlergrenzen in Anwendung bringen, so würde man

bei der Hälfte (genauer bei 48,8 Procent) dieser Verbindungen die atomistische Formel nicht mehr finden können.

So viel über die einzuhaltenden Fehlergrenzen. Weiterhin werden Sie es nicht unangemessen finden, dass ich Ihre Zahlen von 1842 nach den seither berichtigten Atomgewichten umgerechnet habe[1]). Die damals von Ihnen und die jetzt von mir benutzten Atomgewichte stelle ich hier neben einander.

	Aeltere Atomgewichte	Neuere[2]) Atomgewichte.
Kohlenstoff	76,437	24
Kohlensäure	276,437	88
Wasserstoff	6,2398	2
Wasser	112,4796	36
Baryt	956,88	306
Schwefelsaurer Baryt	1458,045	466

Bei Benutzung dieser Zahlen findet man Folgendes. Der von Ihnen berechnete Kohlenstoffgehalt, nämlich 45,157 Procent, ist zu multipliciren mit

$$\frac{276,437 \,.\, 24}{76,437 \,.\, 88} = 1 - {}^1\!/_{73} \text{ ungefähr.}$$

Der von Ihnen gefundene Wasserstoffgehalt, nämlich 5,014, ist zu multipliciren mit

$$\frac{112,4796 \,.\, 4}{12,4796 \,.\, 36} = 1 + {}^1\!/_{690} \text{ ungefähr.}$$

Der von Ihnen gefundene Barytgehalt, nämlich 14,098, ist zu multipliciren mit

$$\frac{1458,045 \,.\, 306}{956,880 \,.\, 466} = 1 + {}^1\!/_{1744} \text{ ungefähr.}$$

Hiernach ergiebt sich aus Ihrer Analyse des amygdalinsauren Baryts die nachstehende procentische Zusammensetzung.

Kohlenstoff	44,53
Wassertoff	5,02
Baryt	14,11
Sauerstoff	36,34
	100,00.

---

1) Gmelin hat, wie mir scheint, diese doch offenbar nothwendige Correction zu machen unterlassen, vielmehr die nach den alten Atomgewichten berechneten Analysen mit den nach den neuen Atomgewichten berechneten Formeln zusammengestellt.

2) Ueber diese Atomgewichte siehe Seite 53 meines Aufsatzes.

Vermittelst dieser Daten ergeben sich noch immer 24 Formeln für den amygdalinsauren Baryt, welche ich nicht unterlassen kann Ihnen hiermit insgesammt zu präsentiren. Sie sehen, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche nach Ihrer Meinung einen andern Werth wie 40 auf keine denkbare Weise annehmen kann, auch bei den jetzigen doch gewiss nicht zu enge gezogenen Grenzen noch immer zwischen 36 und 44 schwankt. Ich kann dies bedauern, aber ändern kann ich es nicht.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$BaO, C^{36}H^{48}O^{22}$	F.
BaO	+ 1,65	— 1,31	14,11	15,53	+ 1,4[illegible]
C	+ 0,49	— 0,75	44,53	43,86	— 0,[illegible]
H	+ 0,09	— 0,21	5,02	4,87	— 0,1[illegible]
O			36,35	35,74	
			100,00	100,00	

$BaO, C^{37}H^{48}O^{22}$	F.	$BaO, C^{37}H^{50}O^{22}$	F.	$BaO, C^{38}H^{50}O^{22}$	F.
15,35	+ 1,24	15,32	+ 1,21	14,90	+ 0,79
44,53	0	44,44	— 0,09	44,40	— 0,13
4,81	— 0,21	5,01	— 0,01	4,87	— 0,15
35,31		35,24		35,83	
100,00		100,01		100,00	

$BaO, C^{38}H^{52}O^{22}$	F.	$BaO, C^{39}H^{52}O^{22}$	F.	$BaO, C^{39}H^{52}O^{24}$	F.
14,87	+ 0,76	14,70	+ 0,59	14,47	+ 0,36
44,31	— 0,22	44,96	+ 0,43	44,28	— 0,25
5,05	+ 0,03	5,00	— 0,02	4,92	— 0,10
35,76		35,35		36,33	
99,99		100,01		100,00	

$BaO, C^{39}H^{54}O^{24}$	F.	$BaO, C^{40}H^{52}O^{24}$	F.	$BaO, C^{40}H^{54}O^{24}$	F.
14,45	+ 0,34	14,31	+ 0,20	14,29	+ 0,18
44,19	— 0,34	44,90	+ 0,37	44,82	+ 0,29
5,09	+ 0,07	4,86	— 0,16	5,04	+ 0,02
36,26		35,92		35,85	
99,99		99,99		100,00	

$BaO, C^{40}H^{54}O^{25}$	F.	$BaO, C^{41}H^{54}O^{25}$	F.	$BaO, C^{41}H^{54}O^{26}$	F.
14,08	— 0,03	13,92	— 0,19	13,72	— 0,39
44,16	— 0,37	44,77	+ 0,24	44,13	— 0,40
4,97	— 0,05	4,91	— 0,11	4,84	— 0,18
36,80		36,40		37,31	
100,01		100,00		100,00	

$BaO, C^{41}H^{56}O^{25}$	F.	$BaO, C^{41}H^{56}O^{26}$	F.	$BaO, C^{42}H^{56}O^{26}$	F.
13,90	— 0,21	13,70	— 0,41	13,55	— 0,56
44,69	+ 0,16	44,05	— 0,48	44,64	+ 0,11
5,09	+ 0,07	5,01	— 0,01	4,96	— 0,06
36,33		37,25		36,85	
100,01		100,01		100,01	

$BaO, C^{42}H^{56}O^{27}$	F.	$BaO, C^{42}H^{58}O^{27}$	F.	$BaO, C^{43}H^{56}O^{27}$	F.
13,36	— 0,75	13,34	— 0,77	13,22	— 0,89
44,02	— 0,51	43,94	— 0,59	44,60	+ 0,07
4,89	— 0,13	5,06	+ 0,04	4,84	— 0,18
37,73		37,66		37,34	
100,00		100,00		100,00	

$BaO, C^{43}H^{58}O^{27}$	F.	$BaO, C^{43}H^{58}O^{28}$	F.	$BaO, C^{43}H^{60}O^{28}$	F.
13,20	— 0,91	13,02	— 1,09	13,00	— 1,11
44,52	— 0,01	43,91	— 0,62	43,84	— 0,69
5,00	— 0,02	4,94	— 0,08	5,10	+ 0,08
37,27		38,13		38,06	
99,99		100,00		100,00	

$BaO, C^{44}H^{58}O^{28}$	F.	$BaO, C^{44}H^{60}O^{28}$	F.
12,89	— 1,22	12,87	— 1,24
44,48	— 0,05	44,41	— 0,12
4,89	— 0,13	5,05	+ 0,03
37,74		37,67	
100,00		100,00	

Ich darf Sie nunmehr für überzeugt halten, dass bei den zuletzt benutzten engen Fehlergrenzen aus Ihrer Analyse des amygdalinsauren Baryts wirklich 24 Formeln sich ergeben. Ich frage nun weiter nach derjenigen Anzahl von Formeln, welche sich bei Zugrundelegung der grössten in Ihren eigenen Analysen vorkommenden Fehler ergeben würden. Ich denke, man kann annehmen, dass die Anzahl der für einen Körper abzuleitenden Formeln nahe proportional ist der Grösse des Intervalls, innerhalb dessen der Procentgehalt irgend eines Bestandtheils des Körpers enthalten sein muss. Bei den eben aufgezählten 24 Formeln des amygdalinsauren Baryts durfte der Kohlenstoffgehalt höchstens 44,53 + 0,49 und mindestens 44,53 — 0,75 Procent betragen. Die Grösse des betreffenden Intervalls für den Kohlenstoff ist also 0,49 + 0,75 = 1,24. Bei Einführung Ihrer eigenen grössten Kohlenstofffehler würde die Grösse des Intervalls für den Kohlenstoff 1,43 + 3,60 = 5,03 sein. Wenn also bei dem Kohlenstoffintervall

1,24 die Anzahl der Formeln 24 beträgt, so wird, wenn alle anderen Umstände gleich bleiben, die Anzahl der Formeln bei dem Kohlenstoff-Intervall 5,03 auf $\frac{24 \,.\, 5{,}03}{1{,}24}$ steigen. Bedenkt man nun weiter, dass das Wasserstoff-Intervall bei den letzten 24 Formeln $0{,}09 + 0{,}21 = 0{,}30$, bei Einführung Ihrer eigenen grössten Wasserstofffehler dagegen $0{,}20 + 0{,}58 = 0{,}78$ ist, und dass ferner bei der letzten Berechnung die Grösse des Intervalls für den Baryt $1{,}65 + 1{,}31 = 2{,}96$, bei der früheren aber $3{,}20 + 1{,}69 = 4{,}89$ ist, so findet man als wahrscheinliche Anzahl der Formeln des amygdalinsauren Baryts bei Zugrundelegung der früheren weiteren Grenzen die Zahl

$$\frac{24 \,.\, 5{,}03 \,.\, 0{,}78 \,.\, 4{,}89}{1{,}24 \,.\, 0{,}30 \,.\, 2{,}96} = 418,$$

welche der richtigen Zahl 413 auf eine kaum zu erwartende Weise nahe kommt. Diese Zahl 413 ist aber wegen des in der Anmerkung auf Seite 13* erwähnten Versehens noch zu corrigiren und verwandelt sich hierdurch in die Zahl

$$\frac{413 \,.\, (0{,}35 + 0{,}58)}{0{,}20 + 0{,}58} = 492.$$

Ich habe mir nachträglich doch noch die Mühe gegeben, die Formeln des amygdalinsauren Baryts unter Ersetzung des Wasserstofffehlers $+ 0{,}20$ durch seinen berichtigten Werth $+ 0{,}35$ abzuleiten. Die Anzahl betrug nicht 492, sondern nur 490. Da Sie sich gewiss dafür interessiren, so möchte ich Ihnen über dieselben doch wenigstens einige kurze Angaben machen. Es befinden sich unter diesen 490 Formeln 44, welche eben so wie die Ihrige 40 Atome Kohlenstoff enthalten, nämlich $C^{40}H^{48}O^{23+2}$, $C^{40}H^{50}O^{23+4}$, $C^{40}H^{52}O^{23+7}$, $C^{40}H^{54}O^{23+7}$, $C^{40}H^{56}O^{23+7}$, $C^{40}H^{58}O^{24+6}$, $C^{40}H^{60}O^{26+3}$, $C^{40}H^{62}O^{29}$. Hierin ist der Kürze halber der Baryt BaO fortgelassen; ferner soll zum Beispiel in der ersten Formel $C^{40}H^{48}O^{23+2}$ die neben O als Atomzahl geschriebene Summe $23 + 2$ bedeuten, dass die Atomzahl des Sauerstoffs o entweder $= 23$ oder $= 24$ oder $= 25$ sein kann. Weiter befinden sich unter den 490 Formeln 57, welche eben so wie die Ihrige 52 Atome Wasserstoff enthalten, nämlich $C^{34}H^{52}O^{23}$, $C^{35}H^{52}O^{22+3}$, $C^{36}H^{52}O^{21+5}$, $C^{37}H^{52}O^{21+6}$, $C^{38}H^{52}O^{21+7}$, $C^{39}H^{52}O^{22+7}$, $C^{40}H^{52}O^{23+7}$, $C^{41}H^{52}O^{24+5}$, $C^{42}H^{52}O^{25+3}$, $C^{43}H^{52}O^{26+2}$, $C^{44}H^{52}O^{26+1}$. Endlich giebt es unter den 490 Formeln 45, welche eben so wie die Ihrige 24 Atome Sauerstoff enthalten, nämlich $C^{34}H^{44}O^{24}$, $C^{34+4}H^{46}O^{24}$, $C^{34+7}H^{48}O^{24}$, $C^{34+7}H^{50}O^{24}$, $C^{35+6}H^{52}O^{24}$, $C^{35+6}H^{54}O^{24}$, $C^{37+5}H^{56}O^{24}$, $C^{40+2}H^{58}O^{24}$. Wollen Sie eine beliebige von allen diesen Formeln nehmen und den daraus resul-

tirenden Procentgehalt an Kohlenstoff oder Wasserstoff oder Baryt berechnen, und hiervon den betreffenden durch Ihre Analyse festgestellten Gehalt des amygdalinsauren Baryts an demselben Bestandtheil subtrahiren, so werden Sie finden, dass der sich ergebende Fehler nicht grösser ist wie der gleichartige von Ihnen selbst gemachte grösste Fehler.

490 ist also die Anzahl der Formeln des amygdalinsauren Baryts, unter denen Sie die richtige hätten aussuchen müssen. Von den Möglichkeiten, dass der amygdalinsaure Baryt sogenanntes Krystallwasser enthält, und dass die Amygdalinsäure mehr basisch ist, will ich nur gar nicht sprechen, denn dann hätten Sie unter vielen Tausenden die eine richtige Formel der Amygdalinsäure, auf die es Ihnen doch eigentlich ankam, auswählen müssen. Sie haben aber gar nicht gewählt. Sie haben Ihre Rechnung so eingerichtet, dass Sie von jenen 490 Formeln nur eine einzige fanden. Sollte dies wohl ganz unzweifelhaft die richtige gewesen sein? Wenn Sie auch vielleicht sich selbst für so begünstigt vom Schicksal halten, um davon fest überzeugt zu sein, so ist es doch fraglich, ob die Majorität der übrigen Chemiker dieser Meinung sofort beipflichten wird.

Sie werden mir antworten, dass die Richtigkeit Ihrer Formel des amygdalinsauren Baryts bewiesen wird durch die Entstehungsweise dieses Salzes und ferner durch gewisse Zersetzungen, welche das Amygdalin unter gewissen Umständen erleidet. Hierauf hätte ich zu erwidern: Wenn für denjenigen, der den Inhalt meines Ihnen bekannten Aufsatzes verstanden hat, chemische Formeln unter Umständen ein sehr billiger Artikel sind, so ist dies nach Poggendorff's Bemerkungen über die Relationen zwischen der Zusammensetzung ternärer chemischer Verbindungen[1]) bei chemischen Gleichungen in noch weit höherem Maasse der Fall. Die genannten Bemerkungen Poggendorff's sind übrigens unmittelbar auszudehnen auf Verbindungen von beliebig vielen Bestandtheilen. Poggendorff schliesst mit den sehr beherzigenswerthen, aber heut zu Tage sehr wenig beherzigten Worten: „Wir haben diese Betrachtungen etwas ausführlich entwickelt, weil wir glauben, dass sie geeignet sind zu zeigen, welchen Nutzen der wissenschaftliche Chemiker bei ähnlichen Speculationen, wie die obigen, aus der Kenntniss der Elemente der Algebra ziehen könne."

Wenn wirklich ein günstiges Geschick Ihnen unter den mehrerwähnten 490 Formeln gerade die eine richtige in die Hand gespielt haben sollte (was ich allerdings vom mathematischen Standpunkte aus

---

[1]) Poggendorff's Annalen, Band 81 Seite 212.

für höchst unwahrscheinlich halten muss), so wären Sie diesem günstigen Geschicke zu sehr grossem Danke verpflichtet. Denn bedenken Sie, was für eine furchtbare Arbeit es gewesen sein würde, wenn Sie, statt einer einzigen 490 Formeln hätten prüfen sollen. Dafür ist aber auch die Zuverlässigkeit der von Ihnen beliebten Formel wohl nur äusserst gering. Denn stellen Sie sich vor, irgend ein Chemiker verliebte sich in irgend eine der von Ihnen unberücksichtigt gelassenen 489 Formeln des amygdalinsauren Baryts und machte sich zugleich die zum Verständnisse des eben genannten Aufsatzes von Poggendorff nothwendige kleine Quantität von Algebra zu eigen. Es würde diesem ganz leicht sein, aus seiner Formel für den amygdalinsauren Baryt eine Formel für das Amygdalin abzuleiten und ferner nachzuweisen, dass das so zusammengesetzte Amygdalin in Blausäure, Bittermandelöl, Traubenzucker, irgend einen beliebigen Körper von saurer Reaction und Wasser zerfallen kann, wie Sie dies auf Seite 331 der ersten Auflage Ihres Handwörterbuchs angeben. Welchen gegründeten Einwand könnten Sie zur Vertheidigung Ihrer Formel gegen diesen Chemiker erheben?

Im Interesse der Wissenschaft würde ich es mit Freude begrüssen, wenn es Ihnen gelingen sollte, auf überzeugende Weise darzuthun, dass einige Ihrer grössten Fehler von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und so weiter durch besondere Umstände veranlasst worden sind, deren Wiederkehr bei der Analyse des amygdalinsauren Baryts eine vollständige Unmöglichkeit ist. Auf solche Weise würde dann vielleicht die Zahl 490 um einige Hunderte zu reduciren sein. So lange jedoch ein solcher Beweis von Ihnen nicht geführt worden ist, muss ich bei der Zahl 490 stehen bleiben. Denn wenn Sie zugestandenermaassen einmal beispielsweise den Wasserstofffehler + 0,35 gemacht haben, so ist dadurch die Möglichkeit dieses Fehlers bei Ihnen festgestellt. Ist diese Möglichkeit aber festgestellt, dann können Sie nicht mehr für einen anderen ähnlichen Fall die Unmöglichkeit desselben Fehlers behaupten.

Sie könnten mir vielleicht auch noch einwerfen, die in Rede stehenden grössten Fehler Ihrer Analysen wären eigentlich gar nicht Fehler der Analyse, sondern sie rührten davon her, dass die betreffende Substanz nicht hinreichend rein gewesen sei. Allein dieses kann ich ruhig zugeben. Ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass sich in manchen Fällen die Sache so verhalten mag. Aber dadurch wird meine Beweisführung nicht im entferntesten alterirt. Ich nenne Fehler den Unterschied zwischen dem aus einer Formel berechneten und dem durch die Analyse gefundenen Procentgehalt an irgend einem Bestandtheil der analysirten Verbindung. Woher dieser Fehler stammt, das zu untersuchen,

ist meine Sache nicht. Ich constatire nur sein Vorhandensein und baue darauf meine Schlüsse.

Endlich werden Sie möglicherweise noch gegen mich einwenden, dass Ihre Analysen mit jenen grossen Fehlern aus einer Zeit stammen, in welcher die Kunst der organischen Analyse noch sehr im argen lag, dass aber diese Kunst zu der Zeit, wo Sie den amygdalinsauren Baryt zerlegten, ganz bedeutende Fortschritte gemacht hatte. Wenn Sie etwa gar nicht beabsichtigen, diesen Einwurf gegen mich zu erheben, so bitte ich sofort um Verzeihung. Aber manche Chemiker sind wirklich auf dem ganzen Gebiete, welches Analysen und Formeln umfasst, wie mit Blindheit geschlagen. So schreibt Kekulé[1]) wie folgt. „Der Kohlenstoff wird, wenn kein Kalirohr angewandt wurde, stets etwas zu niedrig (im Durchschnitt 0,1 %) gefunden, bei Anwendung eines Kalirohres dagegen meist etwas zu hoch (0,05 % etwa). Der Wasserstoff wird stets etwas zu hoch gefunden (0,1 — 0,2 %)." So schreibt der berühmte Erfinder der Atomigkeit im Jahre 1859. Es war also zu erwarten, dass von da ab kein Chemiker es wagen würde, bei der Berechnung seiner Formeln weitere Fehlergrenzen als — 0,10 und — 0,20 für den Wasserstoff, für den Kohlenstoff aber entweder + 0,10 und 0 oder 0 und — 0,05 zu Grunde zu legen. Um nun Kekulé's Worte, die in einer chemischen Moralpredigt jedenfalls sehr am Platze sein würden, mit der Wirklichkeit zu vergleichen, nahm ich das neueste mir eben in die Hände fallende Heft Ihrer Annalen der Chemie und Pharmacie. Es war das achte Heft vom Jahre 1865 (Band 135 Seite 129 bis 256). Ich fand darin 51 Kohlenstoff- und 50 Wasserstoffbestimmungen. Ich lasse die 10 Procent obersten und die zehn Procent untersten Fehler von Kohlenstoff und Wasserstoff aus jenen Analysen hier folgen.

10 Procent oberste und 10 Procent unterste Fehler in Analysen vom Jahre 1865.

a) Kohlentofffehler.

Fehler.	Formel.	Annalen der Chemie. Band	Seite
+ 1,51 = 83,72 — 82,21	C_6H_{14}	135	137
+ 1,43 = 77,42 — 75,89	$C_{12}H_{26}O$	135	140
+ 1,41 = 77,42 — 76,01	$C_{12}H_{26}O$	135	140

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie von Aug. Kekulé. Erlangen 1859. Erste Lieferung, Seite 22.

Fehler.	Formel.	Annalen der Chemie. Band	Seite
+ 1,00 = 10,60 — 9,60	$TlO_3 . 3C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 6aq.$	135	213
+ 0,74 = 29,51 — 28,77	$Ɵ_6H_{12}Br_2$	135	141
. . . .			
— 0,54 = 61,02 — 61,56	$Ɵ_6H_{14}S$	135	150
— 0,58 = 62,22 — 62,80	$C_{14}H_5NO_4$	135	155
— 0,59 = 37,21 — 37,80	$Ɵ_{12}H_9N_3Br_2Ɵ_2$	135	180
— 0,68 = 62,22 — 62,90	$C_{14}H_5NO_4$	135	155
— 0,70 = 52,20 — 52,90	$C_{14}H_9N_2O_5$	135	157
b) Wasserstofffehler.			
+ 0,56 = 13,98 — 13,42	$Ɵ_{12}H_{26}Ɵ$	135	140
+ 0,21 = 2,92 — 2,71	$Ɵ_{12}H_{10}N_2Br_2$	135	179
+ 0,16 = 16,28 — 16,12	$Ɵ_6H_{14}$	135	137
+ 0,12 = 2,33 — 2,21	$Ɵ_{12}H_9N_3Br_2Ɵ_2$	135	180
+ 0,08 = 5,69 — 5,61	$Ɵ_{14}H_{11}N$	135	185
. . . .			
— 0,51 = 6,06 — 6,57	$Ɵ_4H_8N_2Ɵ_3$	135	231
— 0,54 = 11,86 — 12,40	$Ɵ_6H_{14}S$	135	150
— 0,56 = 3,50 — 4,06	$Ɵ_6H_9BaN_2Ɵ_5$	135	234
— 0,69 = 5,49 — 6,18	$Ɵ_{12}H_{10}N_2$	135	177
— 0,69 = 4,76 — 5,45	$C_{14}H_5O_2$	135	172

Diese Zahlen sind nicht etwa einer einzigen besonders schlechten Arbeit entnommen, deren Urheber dadurch die Verachtung seiner Fachgenossen sich zugezogen hätte. Die betreffenden Analysen sind vielmehr von 8 verschiedenen Chemikern ausgeführt und hiernach erscheinen sie als wohl geeignet, ein wahrheitsgetreues Bild vom gegenwärtigen Standpunkte der organischen Analyse zu entwerfen. Ausserdem haben alle diese Arbeiten Ihre Censur passirt, welche, wie ich weiss, nicht milde verfährt.

Die aufgeführten Fehler sind — Sie werden es nicht in Abrede stellen — sehr anständig zu nennen. Die nach Kekulé gestatteten Fehlergrenzen-Intervalle sind beträchtlich überschritten. Für den Kohlenstoff beträgt Kekulé's Intervall entweder 0,10 oder 0,05; aus den vorstehenden Zahlen dagegen ergiebt sich dasselbe entweder 22 oder 44 mal so gross, nämlich zu 1,51 + 0,70 = 2,21. Für den Wasserstoff beträgt das von Kekulé statuirte Fehlergrenzen-Intervall 0,10; die

obigen Zahlen ergeben dasselbe zu 0,56 + 0,69 = 1,25, also nur 12 mal grösser wie Kekulé's Zahl. Kekulé's Absicht bei der Abfassung seiner oben citirten Worte mag recht gut gewesen sein; aber fromme Wünsche als Thatsachen auszugeben, scheint mir doch für ein Lehrbuch der Chemie nicht ganz passend zu sein. Dass aber hier nur von frommen Wünschen die Rede ist, würden nöthigenfalls die von Kekulé selbst gemachten grössten Fehler beweisen können.

Uebrigens ist das Fehlergrenzen-Interwall 1,25 für den Wasserstoff, welches sich aus einem einzigem Hefte Ihrer Annalen ergiebt, nicht unbeträchtlich grösser wie der aus Ihren eigenen grössten Wasserstofffehlern abgeleitete Werth desselben Intervalls 0,35 + 0,58 = 0,93.

Noch ein Punkt ist nicht unberücksichtigt zu lassen. Die oben auf Seite 15* und den folgenden vorgeführten Fehler sind zum Theil nicht aus Ihren eigenen, sondern aus solchen Formeln berechnet, die andere Chemiker bei späteren Untersuchungen als Berichtigung Ihrer Formeln aufgestellt haben. Dasselbe Schicksal kann aber auch den Formeln widerfahren, welche im Jahre 1865 von den Entdeckern der respectiven Körper abgeleitet sind, und es liegt also die Möglichkeit vor, dass verschiedene der eben aufgeführten Fehler nach Verlauf einiger Jahre noch grösser ausfallen werden als wie sie jetzt erscheinen.

Nach diesem allem möchte ich schliessen, dass die aus Ihren Meisteranalysen oben abgeleiteten Fehlergrenzen auch heute noch den hohen Werth behaupten, den ich ihnen auf Seite 13* vindicirt habe.

Wenn ich nun hiernach so lange, bis ich von Ihnen eines anderen belehrt sein werde, dabei bleiben muss, dass die Anzahl der aus Ihrer Analyse des amygdalinsauren Baryts möglicherweise abzuleitenden Formeln 490 beträgt, so möchte ich Sie doch bitten, nicht zu glauben, dass ein eben so grosser Grad der Unsicherheit bei allen Formeln der organischen Chemie vorliegt. So schlimm verhält sich die Sache nicht. Vielmehr ist gewiss eine nicht ganz unbedeutete Anzahl von Formeln organischer Körper als unzweifelhaft richtig zu betrachten. Es lässt sich hierüber eine zwar nicht sehr zuverlässige, aber doch sehr einfache und zu einer vorläufigen und oberflächlichen Orientirung, wie mir scheint, ganz nützliche Regel aufstellen. Diese heisst: Eine Formel ist im allgemeinen um so unsicherer, je grösser die Summe der darin vorkommenden Atomzahlen ist. (Dass jede Formel auch desto unsicherer ist, je grösser das Fehlerintervall der darin vorkommenden Elemente angenommen wird, versteht sich natürlich ganz von selbst.)

Um die Anwendbarkeit der eben mitgetheilten Regel nachzuweisen, habe ich zu einigen gegebenen Gewichtszusammensetzungen die möglichen Formeln berechnet. Die Resultate lasse ich hier folgen. Ich habe über dieselben zu bemerken, dass alle Procentzahlen nur auf eine Decimalstelle berechnet sind, dass ich als Fehlergrenzen Ihre grössten Fehler zu Grunde gelegt habe, nämlich + 1,4 und — 3,6 für Kohlenstoff, + 0,4 und — 0,6 für Wasserstoff, + 3,3 und — 3,3 für Stickstoff. Für Schwefel und Chlor jedoch habe ich als Grenzen die grössten positiven und negativen Fehler angenommen, welche in Gmelin's Handbuche der organischen Chemie unter den betreffenden ersten 20 Bestimmungen sich vorfanden. Es waren dies für Schwefel + 0,8 und — 3,0, für Chlor + 6,1 und — 1,3 (Gmelin Band 4 Seite 497, 493, 277, 696). Vergleicht man die Fehler-Intervalle dieser Elemente mit ihren respectiven Atomgewichten, so findet man, dass ohne Frage der Wasserstoff dasjenige Element ist, bei welchem die Bestimmung der Atomzahl in irgend einer Verbindung die grösste Unsicherheit mit sich führt. Auf Atome bezogen beträgt zum Beispiel das Fehler-Intervall des Chlors 7,4 nur ungefähr den fünften Theil des Wasserstoff-Intervalls 1,0. Als Atomgewichte habe ich die von mir angenommenen benutzt, nämlich C = 24, H = 2, N = 28, O = 32, S = 64, Cl = 71. Die in der Aufgabe A neben jeder Formel beigefügte Zahl ist das der Formel entsprechende Atomgewicht.

Aufgabe A.

Kohlenstoff	37,8	bis	42,8
Wasserstoff	2,8	„	3,8
Sauerstoff	53,4	„	59,4
	94,0	bis	106,0.

Diese Zahlen sind folgendermassen entstanden. Ich nahm an, eine Elementaranalyse habe Werthe ergeben, welche so genau wie möglich zu der Formel CHO führen. Den so erhaltenen Werthen habe ich Ihre betreffenden grössten negativen und positiven Fehler zugefügt.

Der vorstehenden Gewichtszusammensetzung entsprechen folgende Formeln. CHO (58), $C^2H^2O^2$ (116), $C^3H^3O^3$ (174), $C^4H^4O^4$ (232); $C^5H^5O^5$ (290), $C^6H^5O^6$ (346), $C^6H^6O^6$ (348), $C^6H^6O^7$ (380), $C^7H^6O^7$ (404), $C^7H^7O^7$ (406), $C^7H^7O^8$ (438), $C^7H^8O^8$ (440), $C^8H^7O^8$ (462), $C^8H^7O^9$ (494), $C^8H^8O^8$ (464), $C^8H^8O^9$ (496), $C^8H^9O^9$ (498), $C^9H^8O^9$ (520), $C^9H^8O^{10}$ (552), $C^9H^9O^9$ (522), $C^9H^9O^{10}$ (554), $C^9H^{10}O^{10}$ (556), $C^{10}H^9O^{10}$ (578), $C^{10}H^9O^{11}$ (610),

$C^{10}H^{10}O^{10}$ (580), $C^{10}H^{10}O^{11}$ (612), $C^{10}H^{11}O^{10}$ (582), $C^{10}H^{11}O^{11}$ (614), $C^{11}H^{9}O^{11}$ (602), $C^{11}H^{10}O^{11}$ (636), $C^{11}H^{10}O^{12}$ (668), $C^{11}H^{11}O^{11}$ (638), $C^{11}H^{11}O^{12}$ (670), $C^{11}H^{12}O^{11}$ (640), $C^{11}H^{12}O^{12}$ (672), $C^{12}H^{10}O^{12}$ (692), $C^{12}H^{11}O^{12}$ (694), $C^{12}H^{11}O^{13}$ (726), $C^{12}H^{11}O^{14}$ (758), $C^{12}H^{12}O^{12}$ (696), $C^{12}H^{12}O^{13}$ (728), $C^{12}H^{12}O^{14}$ (760), $C^{12}H^{13}O^{12}$ (698), $C^{12}H^{13}O^{13}$ (730) und so weiter.

Hätte man nun etwa Grund anzunehmen, dass in der gesuchten Formel die Atomzahl des Kohlenstoffs entweder 1 oder 2 oder 3 oder 4 oder 5 wäre, so würde jedesmal nur eine Formel zu Gebote stehen, eine Unsicherheit also nicht vorhanden sein. Wäre aber die Atomzahl des Kohlenstoffs $c = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$, so hätte man zu wählen bezüglich zwischen 3, 4, 5, 5, 6, 7, 9 Formeln. Wollte man also etwa die Formel $C^{6}H^{5}O^{6}$ aus dem Grunde für richtig erachten, weil in derselben 6 Atome Kohlenstoff enthalten sind, so würde dieser Schluss unsicher sein, da aus der gegebenen Gewichtszusammensetzung drei Formeln mit 6 Atomen Kohlenstoff sich ableiten lassen. Eine noch viel grössere Unsicherheit würde etwa der Formel $C^{11}H^{9}O^{11}$ anhaften, wenn man sie deshalb für richtig hielte, weil in ihr die Atomzahl des Kohlenstoffs gleich 11 ist. Denn es existiren ausser jener noch 6 Formeln, welche alle der genannten Bedingung Genüge leisten.

Um noch ein Beispiel anderer Art zu geben, will ich annehmen, man wüsste, dass (etwa der Dampfdichtigkeit wegen) das Atomgewicht des gegebenen Körpers zwischen denselben Grenzen wie 360 und 400 läge, und man hielte demnach $C^{6}H^{6}O^{7}$ für die richtige Formel. Dieser Schluss würde sicher sein, weil keine andere unter den obigen Formeln der genannten Bedingung genügt. Hielte man dagegen die Formel $C^{8}H^{7}O^{9}$ deshalb für richtig, weil das daraus abgeleitete Atomgewicht zwischen 480 und 520 liegt, so würde dieser Schluss weniger sicher sein, da ausser der genannten auch noch die Formeln $C^{8}H^{8}O^{9}$, $C^{9}H^{9}O^{9}$ und $C^{9}H^{8}O^{9}$ dieselbe Eigenschaft besitzen. Noch unsicherer würde man gehen, wenn man die Formel $C^{11}H^{9}O^{11}$ aus dem Grunde für richtig ansehen wollte, weil das betreffende Atomgewicht zwischen 600 und 640 läge. Denn diese Bedindung erfüllen ausser der genannten noch 6 andere Formeln, nämlich $C^{10}H^{9}O^{11}$, $C^{10}H^{10}O^{11}$, $C^{10}H^{11}O^{11}$, $C^{11}H^{10}O^{11}$, $C^{11}H^{11}O^{11}$, $C^{11}H^{12}O^{11}$.

Aufgabe B.

Kohlenstoff	36,4 bis 41,4
Wasserstoff	6,1 „ 7,1
Sauerstoff	51,5 „ 57,5
	94,0 bis 106,0.

Diese Zahlen sind auf die unter A beschriebene Weise abgeleitet aus der Formel CH^2O. Es entsprechen denselben folgende Formeln. CH^2O, $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^3$, $C^4H^8O^4$, $C^5H^{10}O^5$; $C^6H^{11}O^6$, $C^6H^{12}O^6$, $C^6H^{12}O^7$, $C^6H^{13}O^7$ und so weiter. Ich habe zwar, wie aus der Tabelle auf der folgenden Seite zu ersehen ist, die Formeln bis zu c = 12 hin berechnet, halte aber deren genaue Mittheilung für überflüssig.

Aufgabe C.

Kohlenstoff	35,0 bis 40,0
Wasserstoff	12,0 „ 13,0
Sauerstoff	47,0 „ 53,0
	94,0 bis 106,0.

Diese Zahlen sind so gewählt, dass sie der Formel CH^4O gut entsprechen und zugleich bei der Ableitung der übrigen Formeln möglichst wenig Rechnung erfordern. Es entsprechen denselben folgende Formeln. CH^4O, $C^2H^8O^2$, $C^3H^{12}O^3$, $C^4H^{16}O^4$, $C^5H^{20}O^5$; $C^6H^{23}O^6$, $C^6H^{24}O^6$, $C^6H^{25}O^6$ und so weiter.

Aufgabe D.

Kohlenstoff	22,5 bis 27,5
Wasserstoff	3,7 „ 4,7
Sauerstoff	67,8 „ 73,8
	94,0 bis 106,0.

Diese Zahlen sind auf die unter A beschriebene Weise abgeleitet aus der Formel CH^2O^2. Der so erhaltenen Gewichtszusammensetzung entsprechen folgende Formeln. CH^2O^2, $C^2H^4O^4$; $C^3H^6O^6$, $C^3H^6O^7$, $C^3H^7O^7$ und so weiter.

Ich möchte die Resultate der vier letzten Berechnungen, von einem gewissen Gesichtspunkte aus geordnet, hier noch einmal übersichtlich zusammenstellen.

Tabelle über die Anzahl der Formeln.

Aufgabe.	Einfachste Formel.	Anzahl der Kohlenstoffatome											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	CHO	1	1	1	1	1	3	4	5	5	6	7	9
B	CH^2O	1	1	1	1	1	4	5	6	6	6	6	12
C	CH^4O	1	1	1	1	1	3	3	3	7	11	14	14
D	CH^2O^2	1	1	3	4	8	9	14	19	25	30	35	—

Die Bedeutung der Zahlen in dieser Tabelle ist leicht ersichtlich. Aus den auf Seite 28* unter A mitgetheilten Zahlen ergiebt sich als einfachste Formel CHO. Will man aber wissen, wie viel Formeln, in welchen die Anzahl der Kohlenstoffatome etwa 8 beträgt, aus denselben Zahlen sich ergeben, so findet man dies da, wo die mit A anfangende Zeile der Tabelle zusammentrifft mit der Spalte, welche überschrieben ist 8; die gesuchte Anzahl ist also 5.

Ich theile diese Tabelle hauptsächlich mit, um zu zeigen, dass meine Regel, nach welcher die Unsicherheit einer Formel im allgemeinen um so grösser ist, je höher die Summe der darin enthaltenen Atomzahlen sich beläuft, nichts weiter als einen ganz oberflächlichen Anhalt gewähren soll.

Ich habe mir wohl Mühe gegeben statt der genannten Regel eine bessere und zuverlässigere aufzustellen. Dieses möchte auch wohl möglich sein. Eine zuverlässigere Regel würde aber jedenfalls zugleich auch complicirter werden. Möchte sie aber beschaffen sein, wie sie wollte, ich glaube nicht, dass dadurch die directe Prüfung jedes einzelnen vorliegenden Falles überflüssig gemacht werden könnte. So viel derartige Rechnungen ich auch schon ausgeführt habe, so ist mir doch noch kaum ein Fall vorgekommen, in welchem nicht das Resultat der Berechnung von meiner anfänglichen Erwartung mehr oder weniger beträchtlich verschieden gewesen wäre. Aus diesem Grunde habe ich es für das Beste gehalten, bei der obigen Regel stehen zu bleiben.

Ich lasse übrigens noch einige Aufgaben nebst Resultaten folgen. Die unter A, B, C und D gestellten Aufgaben waren nämlich bezüglich aus den Formeln CHO, CH^2O, CH^4O und CH^2O^2 abgeleitet. In Folge dessen mussten also die angenommenen Zahlen mindestens alle diejenigen Formeln liefern, welche aus den 4 genannten durch Multiplication ihrer Atomzahlen mit irgend einer ganzen Zahl unmittelbar herfliessen. Man kann demnach die unter A, B, C und D gegebenen Gewichtszusammensetzungen als sehr günstig zur Formelbildung betrachten.

Ich hielt es deshalb für lehrreich, noch einige Gewichtszusammensetzungen zu behandeln, die eine für die Formelbildung möglichst ungünstige Beschaffenheit besitzen.

Die unter E folgenden Zahlen habe ich so gewählt, dass sie zur Formelbildung möglichst ungünstig, zugleich aber den Zahlen unter A möglichst ähnlich sind. Während die Zahlen unter A alle aus $C^n H^n O^n$ ableitbaren Formeln ergeben müssen, sind die Zahlen unter E von solcher Beschaffenheit, dass die Atomzahl des Kohlenstoffs stets kleiner als die des Wasserstoffs und zugleich stets grösser als die des Sauerstoffs sein muss.

Aufgabe E.

Kohlenstoff	41,7	bis	46,7
Wasserstoff	3,9	„	4,9
Sauerstoff	48,4	„	54,4
	94,0	bis	106,0

In Folge der eben beschriebenen Beschaffenheit dieser Zahlen wird unter den für eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffatomen zu findenden Formeln immer eine enthalten sein, welche durch den allgemeinen Ausdruck $C^n H^{n+1} O^{n-1}$ bezeichnet werden kann.

Es ergeben sich folgende Formeln. $C^5 H^6 O^4$, $C^6 H^7 O^5$; $C^7 H^8 O^6$, $C^7 H^9 O^6$ und so weiter.

Aufgabe F.

Kohlenstoff	21,3	bis	26,3
Wasserstoff	2,5	„	3,5
Sauerstoff	70,2	„	76,2
	94,0	bis	106,0

Diese Zahlen stehen zu den auf Seite 30* unter D aufgeführten in ganz ähnlichem Verhältniss, wie die Zahlen unter E zu denen unter A. Während nämlich die Zahlen unter D aus der Formel $C^n H^{2n} O^{2n}$ abgeleitet sind und deshalb als günstig zur Formelbildung betrachtet werden müssen, kommen die gegenwärtigen Zahlen jener Formel nur so nahe, wie die Formel $C^n H^{2n-1} O^{2n+1}$ es gestattet und können die Formel $C^n H^{2n} O^{2n}$ nicht erreichen. Den Zahlen unter D gegenüber müssen deshalb die jetzigen unter F als möglichst ungünstig zur Formelbildung betrachtet werden, obgleich beide Zahlensysteme von einander nur wenig abweichen.

Die aus der vorliegenden Aufgabe resultirenden Formeln sind: $C^2 H^3 O^5$; $C^3 H^4 O^7$, $C^3 H^5 O^7$, $C^3 H^5 O^8$ und so weiter. In der folgenden

Tabelle sind die Resultate der Aufgabe A denjenigen der Aufgabe E zur Vergleichung gegenübergestellt, und eben so die Resultate der Aufgabe D denen der vorliegenden Aufgabe F. Man sieht, dass auch unter möglichst ungünstigen Verhältnissen für die Formelbildung die Anzahl der Formeln gross wird, sobald die betreffenden Atomzahlen gross werden.

Tabelle über die Anzahl der Formeln.

Aufgabe.	Einfachste Formel.	Anzahl der Kohlenstoffatome.											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	CHO	1	1	1	1	1	3	4	5	5	6	7	9
E	$C^5H^6O^4$	0	0	0	0	1	1	2	2	3	5	7	6
D	CH^2O^2	1	1	3	4	8	9						
F	$C^2H^3O^5$	0	1	3	4	8	12						

Aufgabe G.

Kohlenstoff	42,9	bis	47,9
Wasserstoff	4,0	„	5,0
Sauerstoff	47,1	„	53,1
	94,0	bis	106,0.

Aufgabe H.

Kohlenstoff	42,9	bis	47,9
Wasserstoff	4,0	„	5,0
Stickstoff	21,4	„	28,0
Sauerstoff	19,1	„	31,7
	87,4	bis	112,6

Diese beiden Aufgaben, welche in Beziehung auf Kohlenstoff und Wasserstoff mit einander übereinstimmen, ergeben eine Anzahl von Formeln, die aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle über die Anzahl der Formeln.

Aufgabe.	Einfachste Formel.	Anzahl der Kohlenstoffatome.													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
G	$C^4H^5O^3$	0	0	0	1	1	2	2	4	5	6	6	9	8	8
H	$C^5H^6N^2O^2$	0	0	0	0	1	1	2	2	3	5	6	14	9	16

Die Gewichtszusammensetzung von G ist der von F nahe gleich und fast eben so ungünstig zur Formelbildung wie jene. Die Tabelle zeigt sowohl für G wie für H unter c = 12 und c = 13, dass ausnahmsweise einem grösseren c eine kleinere Anzahl von Formeln entsprechen kann.

Von den verschiedenen Formeln habe ich nur die erste aufgeführt. Wenn Sie sich für die nachfolgenden interessiren, so wollen Sie dieselben gütigst den betreffenden Tabellen im Nachtrage zu meiner Abhandlung (Seite 63, 65 und 66) entnehmen.

Aufgabe J.

Kohlenstoff	31,8	bis	36,8
Stickstoff	3,5	„	10,1
Wasserstoff	6,3	„	7,3
Schwefel	29,0	„	32,8
Chlor	16,2	„	23,6

Diese Zahlen repräsentiren die Ergebnisse Ihrer Analyse des salzsauren Thialdins (Gmelin Band 5 Seite 48), welchen die oben auf Seite 28* angegebenen grössten negativen und positiven Fehler zugefügt sind.

Ich habe diese Aufgabe gewählt und ihre Behandlung auf Seite 66 bis 72 meines Aufsatzes mitgetheilt, weil sie zu den complicirtesten gehört, die überhaupt vorkommen können. Die resultirenden Formeln scheinen mir in mancher Beziehung merkwürdig und wohl der Mittheilung werth zu sein.

Für n = 1 ergeben sich 5 Formeln, nämlich $C^6NH^{13+1}S^2Cl$ und $C^9NH^{20+2}S^3Cl^2$. Hierin soll die neben H als Atomzahl stehende Summe 13 + 1 bedeuten, dass h entweder = 13 oder = 14 sein kann. In der zweiten Formel ist also h entweder 20 oder 21 oder 22.

Für n = 2 ergeben sich 75 Formeln, welche mit der eben bezeichneten Abkürzung sich folgendermaassen schreiben. $C^9N^2H^{21+2}S^3Cl^2$, $C^{12}N^2H^{25+4}S^4Cl^2$, $C^{13}N^2H^{26+4}S^4Cl^2$, $C^{14}N^2H^{32+4}S^5Cl^3$, $C^{15}N^2H^{36+5}S^5Cl^3$, $C^{16}N^2H^{36+2}S^5Cl^3$, $C^{17}N^2H^{39+5}S^6Cl^4$, $C^{18}N^2H^{39+6}S^6Cl^4$, $C^{19}N^2H^{40+6}S^6Cl^4$, $C^{20}N^2H^{49}S^7Cl^4$, $C^{21}N^2H^{44+6}S^7Cl^4$, $C^{22}N^2H^{55+2}S^8Cl^5$, $C^{23}N^2H^{48+7}S^7Cl^5$, $C^{23}N^2H^{50+8}S^8Cl^5$.

In der Chemie nicht minder wie in vielen anderen Dingen ist der Geschmack sehr verschieden. Manche lieben Klarheit und Consequenz bei Benennungen durchaus nicht. Gestatten Sie mir gütigst, Ihnen dies zu belegen.

Ein grosser und Ihnen wohl bekannter Chemiker theilt die Nahrungsmittel der Thiere ein in Respirationsmittel und plastische oder blutbildende Stoffe. Ich denke, es ist seine Ansicht, dass ein Thier (von Wasser und anderen unorganischen Stoffen abgesehen) weder von Respirationsmitteln allein, noch von blutbildenden Stoffen allein leben kann. Die letzte Frage ist experimentell wohl noch nicht zur Entscheidung gebracht. Es ist vielmehr nur für wahrscheinlich zu halten, dass ein Eleischfresser von fettfreiem Fleisch allein leben kann. Hierauf einzugehen ist jedoch jetzt nicht meine Absicht. Ich möchte nur darauf hinweisen, wie wenig zweckmässig die Benennung blutbildende Stoffe gewählt ist, da ja die durch die Nieren zu secernirenden Stoffe eben so gut wie die durch die Lungen auszuscheidenden Bestandtheile vor ihrem Austreten aus dem Organismus Bestandtheile des Blutes gewesen sein und also zur Blutbildung beigetragen haben müssen.

Noch ein anderes Beispiel. In dem auf Seite 55 meiner Abhandlung erwähnten Buche von Odling wird auf Seite 8 den 3 Körpern Na'_3PO_4 und $Na'H_2PO_4$ und Na'_2HPO_4 der gemeinschaftliche Name phosphorsaures Natrium, ferner den zwei Körpern $Hg''_3(PO_4)_2$ und Hg'_3PO_4 der gemeinschaftliche Name phosphorsaures Quecksilber beigelegt. Ich kann dies nicht zweckmässig finden. Für besonders inconsequent aber halte ich es, wenn gegenüber den angeführten Benennungen, oder der Benennung des Körpers $Ag'_3\,PO_4$ als phosphorsaures Silber dem Körper $H_3\,PO_4$ der Name Phosphorsäure zuertheilt wird, da die Consequenz für diesen Körper doch offenbar den Namen phosphorsaurer Wasserstoff verlangt.

Da ich den in Rede stehenden negativen Geschmack nicht theile, so möchte ich zeigen, wie der Begriff der Unsicherheit einer Formel sich, wenn man will, mit mathematischer Schärfe definiren lässt.

Aehnlich nenne ich zwei oder mehrere Formeln, welche aus derselben Gewichtszusammensetzung abgeleitet sind und welche gleich viel Atome irgend eines bestimmten Elements enthalten. Für die Gewichtszusammensetzung A (siehe oben Seite 28*) sind also beispielsweise ähnlich die Formeln $C^7H^6O^7$ und $C^7H^8O^8$, weil sie beide 7 Atome Kohlenstoff enthalten; ferner $C^7H^6O^7$ und $C^6H^6O^6$, weil sie beide 6 Atome Wasserstoff enthalten. Dagegen sind für die Gewichtszusammensetzung A nicht ähnlich die Formeln $C^4H^4O^4$ und $C^4H^5O^4$, weil die letztere aus den gegebenen Gewichtsmengen sich nicht ableiten lässt.

Sicher nenne ich eine Formel, welcher keine andere Formel ähnlich ist. Hiernach liefert die Gewichtszusammensetzung A im ganzen

4 sichere Formeln, nämlich CHO, $C^2H^2O^2$, $C^3H^3O^3$ und $C^4H^4O^4$. Alle anderen aus A abgeleiteten Formeln sind mehr oder weniger unsicher.

Die Unsicherheit einer Formel ist gleich der Anzahl der Formeln, welche der genannten ähnlich sind. Die Unsicherheit jeder sicheren Formel ist hiernach = 0. Für die Gewichtszusammensetzung A ist ferner zum Beispiel die Unsicherheit der Formel $C^8H^7O^9$ gleich 8. Denn dieser Formel sind ähnlich $C^7H^7O^7$, $C^7H^7O^8$, $C^8H^7O^8$, $C^8H^8O^8$, $C^8H^8O^9$, $C^8H^9O^9$, $C^9H^8O^9$, $C^9H^9O^9$. Die Unsicherheit Ihrer Formel des amygdalinsauren Baryts ist 489, weil aus derselben Gewichtszusammensetzung sich noch 489 Formeln ableiten lassen, in welchen allen 1 Atom Baryt enthalten ist.

Bei den obigen Formelaufzählungen unter A, B und so weiter sind immer die sicheren Formeln von den unsicheren durch ein Semicolon getrennt worden. Ich stelle hier die jeder Gewichtszusammensetzung entsprechende letzte sichere und erste unsichere Formel tabellarisch zusammen. Zu jeder Formel ist in Klammer die Summe ihrer Atomzahlen hinzugefügt.

Gewichts-zusammen-setzung.	Letzte sichere Formel.	Erste unsichere Formel.
A	$C^4H^4O^4$(12)	$C^5H^5O^5$(15)
B	$C^5H^{10}O^5$(20)	$C^6H^{11}O^6$(23)
C	$C^5H^{20}O^5$(30)	$C^6H^{23}O^6$(35)
D	$C^2H^4O^4$(10)	$C^3H^6O^6$(15)
E	$C^6H^7O^5$(18)	$C^7H^8O^6$(21)
F	$C^2H^3O^5$(10)	$C^3H^4O^7$(14)
G	$C^5H^6O^4$(15)	$C^6H^7O^5$(18)
H		$C^5H^6N^2O^2$(15)
J		$C^6NH^{13}S^2Cl$(23)

Ich glaube aus dieser Tabelle entnehmen zu dürfen, dass es für Körper, die aus mehr als 2 Elementen bestehen, kaum eine Formel giebt, in welcher die Summe der Atomzahlen 30 übersteigt und welche bei den auf Seite 28* angegebenen Fehlern noch zu den sicheren gezählt werden müsste. Bei den Kohlenwasserstoffen ist wegen des auf Seite 45 meiner Abhandlung besprochenen Grundes die Unsicherheit weit geringer.

Ich führe noch die Formel CHNSCl als Beispiel dafür an, dass bei Zugrundelegung derselben Fehlergrenzen schon eine Formel, in wel-

cher die Summe der Atomzahlen nicht mehr als 5 beträgt, unsicher sein kann. Dies ergiebt sich, wenn man die genannte Formel in Beziehung auf die entsprechende procentische Zusammensetzung vergleicht mit CH^2NSCl. Die Differenz der beiden Wasserstoffgehalte beträgt nämlich nicht mehr als 1,0. Bei den übrigen Elementen sind die Differenzen noch viel kleiner.

Aus dem Satze von der mit wachsender Atomsumme immer grösser werdenden Unsicherheit der Formeln folgt umgekehrt, dass Formeln mit hinreichend kleiner Atomsumme eine grosse Sicherheit darbieten können. Hieraus erklärt es sich weiter, wie eigentlich der so allgemein verbreitete Irrthum der Chemiker von der unbedingten Gültigkeit aller einmal aufgestellten Formeln sich hat bilden können. Zuerst wurden nämlich die Formeln der unorganischen Chemie aufgestellt, deren Atomzahlen mit wenigen Ausnahmen sehr klein sind. Hier gewöhnten sich die Chemiker an die Vorstellung von der Sicherheit der Formeln oder an die Meinung, dass jeder gefundenen Gewichtszusammensetzung nur eine einzige Formel entsprechen könne. Diese Meinung wurde später einfach auf die complicirteren und complicirtesten Formeln der organischen Chemie übertragen. So entstand ein Irrthum, der beispielsweise bei Ihrem amygdalinsauren Baryt so kolossale Dimensionen annimmt.

Dass bei den Chemikern ein solcher unbedingter Glaube an die Unumstösslichkeit aller einmal erdachten Formeln, wie ich ihn eben bezeichnet habe, tief eingewurzelt ist, werden Sie wohl nicht in Abrede stellen wollen. Widrigenfalls müsste Sie ein in der chemischen Literatur allgemein herrschender Gebrauch davon überzeugen. Es ist Ihnen bekannt, dass die erscheinenden chemischen Originalarbeiten, in welchen die Verfasser die von ihnen gemachten Analysen ausführlich beschreiben, in sehr zahlreiche deutsche, französische, englische und so weiter Zeitschriften, Jahresberichte, Lehr- und Handbücher auszugsweise aufgenommen werden. Da man nun die Formel einer Verbindung mit Recht als das wichtigste betrachtet, was von ihr überhaupt ausgesagt werden kann — denn aus der die chemische Structur anzeigenden Formel hofft man dereinst alle Eigenschaften einer Verbindung ableiten zu können — so ist es sehr natürlich, dass in den bezeichneten Auszügen fast nie eine Formel übergangen wird. Eine höchst seltene Ausnahme dagegen ist es, wenn ausser einer Formel auch die Analyse mitgetheilt wird, aus welcher der betreffende Chemiker jene Formel erschlossen hat. Diese Thatsache lässt, so weit ich sehe, keine andere Erklärung zu, als dass man jede Formel, sobald sie einmal die Feder des Chemikers

verlassen hat, nun für unantastbar hält, welche Grösse auch die Summe der darin enthaltenen Atomzahlen erreichen mag. Gmelin ist meines Wissens eben der einzige, welcher dem allgemein eingeführten Gebrauche entgegen es für dienlich gehalten hat, Analysen in sein Handbuch aufzunehmen, obwohl auch nicht überall.

Gewiss werden Sie mit mir fragen: Wie war es nur möglich, dass die bezeichnete Illusion, wenn sie auch einmal sich gebildet hatte, so lange unangefochten bleiben konnte? Allein Sie wissen es aus Ihrer eigenen Erfahrung nur zu gut, mit welcher Zähigkeit oft wahre Absurditäten von einem unwissenschaftlichen Publicum fest gehalten werden. Sie gestatten mir vielleicht, aus meiner eigenen wenig weit reichenden Erfahrung Ihnen ein Beispiel ähnlicher Art vorzuführen.

Sie kennen das Dalton'sche Gesetz, nach welchem jede Luftart, (Gas oder Dampf) jeder anderen Luftart gegenüber sich verhalten soll wie ein leerer Raum. Nun existirt wohl heutzutage kein Physiker und kein Chemiker, der nicht die Undurchdringlichkeit für eine nie verlorengehende Grundeigenschaft aller Körper hielte. Auch ist es wohl keinem Chemiker der Neuzeit je in den Sinn gekommen, selbst bei der chemischen Verbindung, die bei weitem inniger sein soll wie jedes sogenannte mechanische Gemenge, anzunehmen, dass die verschiedenartigen Atome sich gegenseitig durchdrängen und also gleichzeitig in demselben Raume enthalten wären. Ist nun dies richtig, was Sie nicht bestreiten werden, so ist das Dalton'sche Gesetz, nach welchem etwa im Knallgase Wasserstoff- und Sauerstoffatome sich gegenseitig durchdrungen haben, in Wasserdampf dagegen nur nebeneinander gelagert sind, eine wahre Absurdität. Ich habe nun in einem Aufsatze „über die Concentration der Luftarten“[1] nachgewiesen, dass das Dalton'sche Gesetz eine ganz und gar überflüssige Erfindung ist. Wie aber urtheilt über diesen Aufsatz Herr C. Bohn in Will's Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie im Jahre 1864 (Seite 86)? Er sagt: „A. Krönig bespricht das Dalton'sche Gesetz über Mischung von Dämpfen und Gasen und erklärt sich gegen jene Auffassung desselben, wonach heterogene Gasatome sich gegenseitig gar nicht abstossen sollen, indem er gegen diese Anschauung einen schon von Berthollet und von Thomson (Gehler's phys. Wörterbuch I, 496; vergl. auch Lamont, Phil. Mag. XXIV, 350) gemachten Einwand vorbringt, nämlich, ein Gas müsste, wenn wirklich ein Gas für ein anderes in einem Raume wie gar nicht vorhanden wäre,

[1]) Poggendorff's Annalen, Band 123 Seite 299.

in den leeren Raum mit derselben Geschwindigkeit ausströmen, wie in den mit einem anderen Gase erfüllten.“

Hier soll offenbar der Ausdruck „vorbringt“ den Leser glauben machen, jener Einwand sei längst auf das gründlichste widerlegt worden. Dies ist aber, wie Herr Bohn wohl zugeben wird, durchaus nicht der Fall, und wenn nicht etwa Herr Bohn eine mir noch unbekannte Lehre von der Verjährung wissenschaftlicher Behauptungen in petto hat, aus welcher hervorgeht, dass Dalton's Gesetz der Verjährung nicht unterworfen ist, sondern nur alle Einwendungen gegen dasselbe, so kann ich es nicht bereuen, jenen Einwand wieder vorgebracht zu haben. Ich kann es weiterhin Herrn Bohn nur Dank wissen, dass er die unangenehmen Consequenzen des Dalton'schen Gesetzes nicht zu verbergen sucht, vielmehr klar ausspricht. Er sagt: „Versteht man unter der Dichtigkeit eines Gases oder Dampfes das Verhältniss des Gewichtes zum Volum, so ändert sich die Dichtigkeit des Gases nicht, wenn in den von ihm erfüllten Raum noch ein anderes Gas gebracht wird, weil das Gewicht und das Volum des ersten ungeändert bleiben. Hingegen ändert sich gegen Krönig's Meinung die Dichtigkeit der zwei Gase, die vorher getrennt waren und dann vermischt werden; jedes ist gleichförmig über die Summe der Räume verbreitet, welche sie vor der Mischung einnahmen, das Gewicht ist dasselbe geblieben, das Volum aber gewachsen, also die Dichtigkeit verringert.“ Hier ist es deutlich ausgesprochen, dass die Atome des zweiten Gases sich nicht etwa zwischen die Atome des ersten Gases eindrängen, dass im Gegentheil, was sonst im ganzen Bereiche unserer Naturkenntniss vollständig unerhört ist, beide Gase, also zwei verschiedene Körper, in dem ganzen Rauminhalte des Gefässes gleichzeitig enthalten sind. Wenn demnach etwa 1 Cubikfuss Sauerstoff und 1 Cubikfuss Wasserstoff und 1 Cubikfuss Stickstoff sich mit einander mengen, so entstehen 3 Cubikfuss Sauerstoff und 3 Cubikfuss Wasserstoff und 3 Cubikfuss Sticktoff, zusammen 9 Cubikfuss. Es ist übrigens schade, dass diese bedeutende Raumvergrösserung doch wohl nur auf dem Papiere existirt. Es liessen sich sonst gewiss nützliche Anwendungen zur Vergrösserung von allerlei Räumlichkeiten davon machen.

Bis hierher ist, wie Sie sehen, Herrn Bohn's Vertheidigung der Dalton'schen Lehre nur schwach. Herr Bohn hat aber weiter in meiner Erklärung der einschlägigen Thatsachen einen Widerspruch entdeckt, aus welchem die Unrichtigkeit meiner Theorie sich ergiebt. Das wesentlichste seiner Beweisführung kann ich mit kurzen Worten so wiedergeben: „Wenn bei einem reinen (mit keiner anderen Luftart ge-

mengten) Dampfe die von Bohn definirte Dichtigkeit wächst, so erfolgt Condensation. Demnach muss auch Condensation erfolgen, wenn bei demselben Dampfe die von mir definirte Dichtigkeit wächst. Dies ist nicht der Fall, folglich ist meine Theorie falsch." Hierbei vergisst Herr Bohn zweierlei, nämlich erstens, dass bei einem Gemenge verschiedener Luftarten die Dichtigkeit jeder einzelnen Luftart, wie er sie definirt, von der Dichtigkeit nach meiner Definition deshalb gänzlich verschieden ist, weil er annimmt, dass bei einem Gemenge heterogener Luftarten jede einzelne den ganzen Raum erfüllt, während nach meiner Auffassung verschiedene mit einander gemengte Luftarten den Raum eben so mit einander theilen müssen, wie es bei Körpern von anderen Agregatzuständen allgemein angenommen wird. Zweitens vergisst er auch, dass, wie er wenige Zeilen vorher ganz richtig referirt hat, die Condensation nach meiner Theorie allein abhängig ist von dem von mir neu eingeführten Begriffe der Concentration, und also nicht von der Dichtigkeit.

Sie wollen mir diese kleine Abschweifung gütigst verzeihen. Ich kehre zurück zu meiner Abhandlung über die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile.

Sie werden mir gern zugeben, dass Sie in meinem Aufsatze nichts anderes gesehen haben als eine arithmetische Erlustigung, welche den Lesern Ihrer Annalen ein Interesse nicht einflössen konnte. Es war Ihre Ueberzeugung, dass für irgend einen gegebenen Körper durch Analyse und Berechnung nur eine einzige Formel sich ableiten lässt, in welcher die Atomzahlen keinen gemeinschaftlichen Theiler besitzen. Sie erinnerten sich zwar, dass beispielsweise die von Ihnen für das Acetal aufgestellte Formel später von anderen Chemikern für falsch gehalten und durch eine richtigere ersetzt worden war. Aber solche Fälle standen doch nur sehr vereinzelt da. Sie blieben deshalb bei Ihrer Meinung: Für einen Körper lässt sich nur eine Formel berechnen. Da es nun den Chemikern immer gelang, für einen analysirten Körper eine Formel ausfindig zu machen, so lag es sonnenklar zu Tage, dass die Leser Ihrer Annalen aus meinem Aufsatze nichts lernen konnten. Denn was aus meinem Aufsatze überhaupt zu lernen war, wussten sie bereits.

Wenn es mir auch schwer wird, so muss ich Ihnen doch gestehen, dass ich mir eingebildet hatte, mein Aufsatz könnte den Lesern Ihrer Annalen vielleicht ein gewisses Interesse darbieten. Ich meinte, er könnte einen gewissen Einfluss ausüben erstens in Bezug auf die Schlüsse aus den bereits gemachten Analysen, zweitens aber auch auf die Ausführung der noch zu machenden Analysen.

Was die bisher gemachten Analysen betrifft, so sollte mein Aufsatz den Chemikern ein bis jetzt fast ganz verschlossenes weites Feld der Speculation eröffnen. Sie wissen, welche ausserordentlichen Fortschritte die Theorie der Chemie in neuester Zeit gemacht hat. Sie wissen auch, dass alle diese Fortschritte in genauester Verbindung stehen mit der Feststellung der Formeln der verschiedenen Körper. Mag man nun auch die in Rede stehenden neueren Theorieen für sehr fruchtbar erklären, so lässt es sich doch nicht in Abrede stellen, dass im Ganzen genommen bis jetzt nur ein sehr geringer Bruchtheil aller derjenigen Körper, für welche man schon Formeln aufgestellt hat, unter die Herrschaft jener Theorieen gebracht worden ist. Wenn man sich nun überzeugt, dass hunderte und tausende jener Formeln im höchsten Grade unsicher sind, so erschliesst sich die Möglichkeit, viele Körper jenen Gesetzen unterzuordnen, bei denen dies bis jezt in Folge der hergebrachten Pietät gegen die einmal aufgestellten Formeln vollkommen unthunlich erschien. Sie wollen hier gütigst darauf Rücksicht nehmen, dass meine Methode zur Ableitung der Formeln aus der Analyse nicht nur auf solche Formeln führt, die mit den Analysen in schlechterem Einklange wie die bisher berechneten stehen. Vielmehr existiren gewiss häufig genug Formeln, für welche die Abweichung der Beobachtung von der Berechnung kleiner wie für die bisherigen Formeln ausfällt. Mein Verfahren ist eben von der Art, dass es alle möglichen Formeln kennen lehrt und so vollkommenes Licht in einem Gebiete verbreitet, wo bisher nur tiefe Dunkelheit herrschte.

Bevor ich mir erlaube, Ihnen anzudeuten, wie nach meiner Meinung in Zukunft ein Chemiker zu verfahren haben wird, wenn er aus einer von ihm selbst oder von einem andern Chemiker ausgeführten Analyse eine Formel ableiten will, sehe ich mich gezwungen zu einer Vorbemerkung über sogenannte empirische Formeln. Dieselben können nur auf das strengste gemissbilligt werden. Dies Urtheil gründet sich auf die aus meinem Aufsatze hervorgehenden Wahrheiten. Es würde ganz falsch sein, wenn die bisherige Ansicht der Chemiker über die Beschaffenheit der aus einer gegebenen Gewichtszusammensetzung abzuleitenden Formeln richtig wäre. Diese geht nämlich dahin, dass aus einer bestimmten Gewichtszusammensetzung nur eine einzige mit möglichst kleinen Atomzahlen geschriebene Formel sich berechnen lässt. Heisst diese Formel $C^c H^h O^o$, so muss nach der frühern Ansicht die rationelle Formel $C^{nc} H^{nh} O^{no}$ heissen, worin n eine ganze Zahl ist. Hat man also die empirische Formel $C^c H^h O^o$ gefunden, so ist zur Feststellung der rationellen Formel nichts weniger und nichts mehr erfor-

derlich als die Bestimmung des n. (Vergleiche Kopp's theoretische Chemie, 1863 Seite 73.)

Ganz anders verhält sich die Sache nach der von mir entwickelten Lehre. Denn ich habe gezeigt, dass eine Formel $C^{nc}H^{nh}O^{no}$ desto unsicherer wird, einen je grössern Werth man dem n ertheilt. Während also nach der frühern Ansicht durch Ableitung der einen und einzigen mit möglichst kleinen Zahlen geschriebenen empirischen Formel aus der Analyse spätern Forschern ein nicht unwesentlicher Dienst geleistet war, erweist sich nunmehr dieser Dienst als gänzlich nutzlos.

Wäre nun eine empirische Formel nichts weiter als unnütz, so könnte man doch solchen Chemikern, die eine ohne Umschweif angegebene procentische Zusammensetzung nicht lieben, sondern vielmehr es vorziehen, jede procentische Zusammensetzung, deren Kenntniss ihnen eben nöthig ist, erst aus einer Formel zu berechnen, — solchen Chemikern könnte man, meine ich, ihr Vergnügen lassen. Die Sache steht aber anders.

Es kann nämlich für jeden, welcher über die Anzahl der aus einer Analyse abzuleitenden Formeln klar sieht, sehr leicht der Fall eintreten, dass er aus der nur zum Ersatz der Analyse aufgestellten empirischen Formel einen Schluss zu machen wünscht auf die richtige rationelle Formel. Wie man alsdann zu verfahren hat, ist in Paragraph 10 Seite 38 meines Aufsatzes gezeigt worden. Der dort gegebenen Auseinandersetzung werden Sie entnehmen, dass man, sobald es sich darum handelt, aus einer Formel eine andre abzuleiten, für jeden durch die Analyse direkt zu bestimmenden Körper ein doppelt so grosses Fehlergrenzenintervall anzunehmen gezwungen ist, wie wenn unmittelbar aus einer Analyse eine Formel erschlossen werden soll. Durch solche Verdoppelung von n Fehlergrenzenintervallen wird aber die Unsicherheit jeder abzuleitenden Formel im allgemeinen auf das 2^nfache vergrössert.

Aus dieser Auseinandersetzung werden Sie, ich darf dessen gewiss sein, mit mir schliessen, dass empirische Formeln durchaus zu verwerfen sind.

Ich kehre zurück zur Ableitung der rationellen Formel einer Verbindung aus deren Analyse. Das dabei einzuhaltende Verfahren kann, wie mir scheint, im allgemeinen kein anderes sein als das von mir oben bereits vorgezeichnete. Zuerst muss die Feststellung der verschiedenen Fehlergrenzen erfolgen. Hierbei gilt als Prinzip: „ein Fehler, dessen Vorhandensein man in einem Falle zugiebt, kann in einem andern ähnlichen Falle nicht für unmöglich erklärt werden.“ Aus dieser Fassung des Princips folgt alles, was man zu beachten hat. Einmal muss man

das Vorhandensein eines Fehlers nur dann zugeben, wenn dies ganz unzweifelhaft feststeht, wenn also auch die Formel des betreffenden Körpers über jedem Zweifel erhaben ist. Ihr grösster negativer Kohlenstofffehler — 3,60 zum Beispiel ist begangen bei einer Analyse der Pikrinsäure. Als Formel der letztern ist angenommen $C_{12}N_8H_3O_{14}$. Ich habe diese zwar nicht näher geprüft, möchte sie aber doch für einigermassen unsicher halten, zumal da Sauerstoffatome in einer Atomsumme für die Beurtheilung der Sicherheit einer Formel schwerer in's Gewicht fallen wie Atome andrer Elemente. Ich meine also, dass man als grössten negativen Kohlenstofffehler nicht eher — 3,60 annehmen darf, als bis man von der Richtigkeit der bei der Berechnung dieses Fehlers angenommenen Formel der Pikrinsäure sich bestimmt überzeugt hat.

Ferner darf bei der Anwendung des Prinzips „ein Fehler, dessen Vorhandensein man in einem Falle zugiebt, kann in einem andern ähnlichen Falle nicht für unmöglich erklärt werden“ auch die Aehnlichkeit der Fälle durchaus nicht ausser Acht gelassen werden. Wenn man etwa den Stickstoff das eine Mal als Gas, das andere Mal aber als Platinsalmiak bestimmt, so ist es unwahrscheinlich, dass (von der auf Seite 24* besprochenen Fehlerquelle abgesehen) für beide Bestimmungsweisen die grössten möglichen Fehler bezüglich einander gleich sind.

Ist die Feststellung der Fehlergrenzen erfolgt, so kann man zur Ableitung der Formeln schreiten.

Alle aus einer gegebenen Gewichtszusammensetzung ableitbaren Formeln zu berechnen ist natürlich wegen der Unendlichkeit ihrer Anzahl gar nicht möglich. Der Chemiker muss aber nie vergessen, dass seine Aufgabe darin besteht, aus unendlich vielen empirischen Formeln die eine richtige rationelle auszusuchen. Die Lösung dieser Aufgabe ist nur möglich, wenn gewisse Eigenschaften der zu suchenden Formel bekannt sind. Wie verschiedenartiger Natur solche Eigenschaften sein können, darauf hier einzugehen halte ich für überflüssig. Selten wird eine gegebene Eigenschaft von der Beschaffenheit sein, dass sie nur einer einzigen Formel zukäme. Es scheint mir nun durchaus als Regel festgehalten werden zu müssen, dass der Chemiker von den unendlich vielen empirischen Formeln alle diejenigen mitzutheilen hat, welchen die der gesuchten Formel vindicirte Eigenschaft zukommt. Wenn ich also noch einmal auf Ihren amygdalinsauren Baryt zurückkommen darf, so würden Sie verpflichtet sein, alle bei den von Ihnen als unüberschreitbar nachgewiesenen Fehlergrenzen noch möglichen Formeln des genannten Körpers anzugeben, welche die Eigenschaft besitzen, dass 1 Atom Baryt darin enthalten ist.

Soll eine Formel so beschaffen sein, dass gewisse Entstehungs- und Zersetzungsweisen des betreffenden Körpers dadurch erklärt werden, so muss ich es ebenfalls als unerlässlich betrachten, dass der Chemiker alle hier sich darbietenden Möglichkeiten in's Auge fasst. Wem die hierzu nothwendigen Kenntnisse der Algebra fehlen, dem geht es mit chemischen Gleichungen eben so wie mit chemischen Formeln. Von seinem beschränkten mathematischen Standpunkt aus findet er eine Formel und hält sie für die richtige, weil er nicht sieht, dass es ausser ihr noch eine oder zwei oder hundert oder tausend andere giebt, welche der seinigen ganz gleichberechtigt sind. Eben so, meine ich, geht es mit chemischen Gleichungen. Mit Mühe macht oft ein Chemiker eine Gleichung ausfindig, die allerdings richtig sein würde, wenn sie die einzige wäre, die in Bezug auf Qualität der eben in Frage kommenden Körper einen gewissen chemischen Prozess ausdrückte. Es giebt aber ausser ihr noch eine Masse anderer, die dasselbe leisten wie jene Gleichung. In der organischen Chemie wenigstens bedarf fast jede Gleichung, um zweifellos dazustehen, nicht nur einer Bestätigung durch qualitative, sondern auch durch quantitative Analyse.

Nur dann, wenn dem Chemiker der Nachweis gelingt, dass unter den unendlich vielen für einen Körper möglichen empirischen Formeln nur eine einzige enthalten ist, welche allen Bedingungen Genüge leistet, nur in einem solchem Falle kann die rationelle Formel des betreffenden Körpers als gefunden betrachtet werden.

Mit Bedauern muss ich zugeben, dass auf Grund dieser Ansicht viel mehr wie die Hälfte aller bis jetzt aufgestellten Formeln organischer Körper als hinfällig erscheinen müssen. Die Chemiker, die dies nicht glauben wollen, werden nur dem Strauss gleichen, der seinen Verfolgern dadurch meint entgehen zu können, dass er den Kopf in den Sand steckt. —

Ich gehe über zu dem Einflusse, welchen nach meiner Idee mein Aufsatz üben kann auf die Ausführungen der in Zukunft zu machenden Analysen. Ich habe schon oben auf Seite 27* bemerkt, dass natürlich die Anzahl der aus einer Analyse abzuleitenden Formeln abnimmt mit den Fehlerintervallen. Nun bin ich nicht der Meinung, dass Ihnen und andern Chemikern wegen der Ungenauigkeit Ihrer bisherigen Analysen ein gerechter Vorwurf zu machen sei, weil Sie eben glaubten, die von Ihnen erreichte Genauigkeit sei zur Ableitung der einen richtigen rationellen Formel ganz genügend. Dass dies nicht der Fall ist, hat Poggendorff schon vor dreissig Jahren ausgesprochen. Im 37sten Bande seiner Annalen auf Seite 3 sagt er: „Ausser diesen ganz unzuverlässigen

Arbeiten giebt es eine Klasse anderer, die zwar mit mehr Sorgfalt angestellt sind, die aber dennoch auch kein grösseres Zutrauen einflössen können, da sie Körper betreffen, die, weil ihre Elemente sichtlich in einem verwickelten Verhältniss stehen, einen ganz vorzüglichen Grad von Genauigkeit erfordern. Für diesen findet man aber keine Gewähr, im Gegentheil ist es nicht selten der Fall, dass man aus den Ergebnissen der Analyse mit gleicher Wahrscheinlichkeit mehr als eine Formel ableiten kann.“ Einen bindenden Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung hat jedoch Poggendorff, so viel mir bekannt ist, nicht geliefert. Auch er hat in der Zusammenstellung von Formeln organischer Verbindungen, welcher die eben citirte Stelle entnommen ist, es nicht für nöthig gehalten, die Ergebnisse der betreffenden Analysen mitzutheilen, obgleich beispielsweise in der Formel $C^{68}H^{134}O$ für Stearon die Summe der Atomzahlen eine beträchtliche Höhe erreicht.

Ist es nun unabwendlich, dass Ihre auf Seite 13* genannten grössten Fehler von jetzt ab jedem analysirenden Chemiker als Erbsünde ankleben müssen? Ich denke nicht. Die Arbeiten von Stas zum Beispiel zeigen, welche Genauigkeit bei analytischen Arbeiten erreichbar ist. Ich glaube, dass, wenn die Chemiker erst eingesehen haben, wie nützlich, ja wie nothwendig bei ihren organischen Analysen die höchste erreichbare Genauigkeit ist, sie sich auch die Mühe geben werden, sich diese zu eigen zu machen.

In welchem Maasse dies jedem einzelnen gelingen wird, kann nur die Erfahrung lehren. Ein einigermaassen sicheres Urtheil über die Grösse der Fehler, die bei einem Chemiker noch für möglich gehalten werden dürfen, lässt sich, wie mir scheint, nur aus den Arbeiten dieses Chemikers selbst entnehmen. Es giebt so viele Verbindungen, deren Formel aus vielleicht ganz triftigen Gründen als absolut sicher betrachtet wird, während doch aus den betreffenden Analysen eine solche Sicherheit nicht im entferntesten folgt. An solchen Verbindungen sollte ein angehender Analytiker seine Kraft prüfen, um einestheils einen Maassstab zu gewinnen über das, was er zu leisten vermag, und um anderntheils Lücken in der Wissenschaft auszufüllen, die einem skeptischen Gemüth bedenklich erscheinen können. Weiter sollte ein Chemiker, der Analysen publicirt und Formeln daraus ableitet, nie verabsäumen, die von ihm bis dahin zugestandenermassen gemachten grössten Fehler mitzutheilen, damit jeder Leser sich überzeugen kann, dass die Fehlergrenzen, die er seinen Formelberechnungen zu Grunde legt, nicht mit seinen eigenen bisherigen grössten Fehlern im Widerspruch stehen.

Dies sind etwa die Hoffnungen, die ich an das Erscheinen meines

Aufsatzes knüpfte. Bis zu ihrer Erfüllung kann vielleicht noch eine geraume Zeit verstreichen. Aber über kurz oder lang — dessen können Sie gewiss sein — wird ein Zustand aufhören, wo man sich, wenn auch unwissentlich, aber doch zu allgemeiner Befriedigung, gegenseitig Sand in die Augen streut. Er wird einem andern Zustand Platz machen, wo man zwar sowohl auf die Analysen selbst wie auf deren Interpretation viel mehr Mühe wie bisher verwendet, wo man aber dafür auch als Frucht dieser Mühe nicht mehr leere Phantome, sondern Wahrheit erntet.

Sie müssten nicht der grosse Chemiker sein, für den Sie mit Recht von der ganzen civilisirten Welt angesehen werden, wenn die Eröffnung solcher Aussichten nicht den geringsten Eindruck auf Sie machen sollte. Aus Liebe zu der Wissenschaft, der Sie Ihren ganzen Ruhm, und die Ihnen die ausserordentlichsten Fortschritte verdankt, werden Sie, hoffe ich, nicht zu sehr demjenigen zürnen, der dieselbe schöne Wissenschaft von einem betretenen falschen Wege in richtigere Bahnen zurückzulenken bestrebt ist.

Indem ich dieser Hoffnung Ausdruck gebe, bitte ich zugleich die Versicherung der aufrichtigen Hochachtung und Verehrung entgegen zu nehmen, mit der ich verbleibe

Euer Hochwohlgeboren

ergebenster

Berlin, im Mai 1866.

Krönig.

Ueber

die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile.

Paragraph 1.

Einleitung.

In meiner kleinen Schrift: „Wie kritisirt man chemische Lehrbücher? Eine Antikritik" (Berlin 1865), in welcher ich versucht habe, verschiedene gegen meine „Chemie, bearbeitet als Bildungsmittel für den Verstand" (Berlin 1864) erhobene Einwendungen zurückzuweisen, heisst es auf Seite 43: „Was übrigens die stöchiometrischen Aufgaben betrifft, so darf ich mir wohl die Bemerkung erlauben, dass ich in dieser Beziehung über das von andern Lehrbüchern innegehaltene Maass weit hinausgegangen bin." Diese Aeusserung bezieht sich unter anderem auf die einem Chemiker häufig vorkommende, und doch meines Wissens in chemischen Schriften nie mit einer Silbe besprochene Aufgabe: Statt eines Systems von gegebenen Zahlen ein anderes System von kleineren Zahlen an die Stelle zu setzen, welche zu einander nahe in demselben Verhältniss wie die gegebenen grösseren Zahlen stehen. So habe ich in Paragraph 139 meines Lehrbuchs behandelt die Frage: „In welchem durch möglichst kleine Zahlen ausgedrückten Gewichtsverhältnisse sind zur Darstellung von Untersalpetersäure saures schwefelsaures Kali und Salpeter zusammenzubringen, wenn bei keinem der angewendeten Körper der Fehler grösser als 1 Procent sein soll?" ferner in Paragraph 195 die Frage: „Welche einfachen Gewichtsverhältnisse entsprechen dem Ausdrucke $NaCl^2 + MnO^2 + 3H^2O, SO^3$ so genau, dass bei keinem der genannten Körper der Fehler 1 Procent beträgt?"

Auf der Ersetzung eines Systems gegebener Zahlen durch ein anderes System von kleineren Zahlen beruht auch die Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Resultaten einer Analyse. Ich habe in dieser Beziehung in meinem Lehrbuche behandelt die Aufgabe: „Welches ist die atomistische Zusammensetzung einer aus 68 Procent Salpetersäurehydrat und 32 Procent Wasser bestehenden Flüssigkeit, unter der Voraussetzung, dass die aus der Formel berechneten Gewichtsmengen der Bestandtheile um weniger als 1 Procent von den gegebenen Gewichtsmengen verschieden sind?" Das von mir mitgetheilte Verfahren

zur Lösung derartiger Aufgaben ist ohne weiteres anwendbar auf Körper, die aus beliebig vielen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, und dasselbe führt bei der bei weitem grösseren Anzahl der sich darbietenden Probleme mit Leichtigkeit zu dem gewünschten Ziele. Es können aber auch Umstände eintreten, unter denen dies nicht der Fall ist. Ich habe mich deshalb bemüht, die folgende Aufgabe zu lösen. Es seien gegeben 1) die Resultate einer Analyse; 2) die Grösse der Fehler, die man bei jedem durch die Analyse gefundenen Bestandtheil noch für möglich hält; 3) die Atomgewichte der den Körper zusammensetzenden Bestandtheile; 4) endlich die grösste Atomzahl, welche man in der zu suchenden Formel für zulässig erachtet. Es sollen mit Sicherheit alle Formeln gefunden werden, welche unter den gemachten Annahmen die Gewichtszusammensetzung der analysirten Verbindung wiedergeben.

Bei der Feststellung der Formel einer chemischen Verbindung ist zwar Rücksicht zu nehmen auf allerlei Nebenverhältnisse, wie auf Dampfdichtigkeit, Siedepunkt, Entstehungsweise, Zersetzungen. Aber die erste an eine Formel zu stellende Forderung besteht natürlich darin, dass die daraus berechnete procentische Zusammensetzung mit der durch die Analyse gefundenen in hinreichendem Einklang steht. Einem Chemiker, der nicht im Stande ist, mit Sicherheit alle einer gegebenen Analyse entsprechenden Formeln abzuleiten, können leicht einige von diesen entgehen, und es ist sehr leicht möglich, dass gerade eine von diesen nicht berücksichtigten Formeln den Nebenbedingungen am besten Genüge leistet. Die Kenntniss eines Verfahrens, welches mit Sicherheit jede einer gegebenen Gewichtszusammensetzung entsprechende Formel auffinden lässt, scheint mir deshalb sehr wichtig zu sein. Denn ohne dieselbe kann ein Chemiker weder aus den Resultaten seiner eigenen Analysen sichere Schlüsse ziehen, noch ist er im Stande, die Richtigkeit der Schlüsse zu controlliren, welche andere Chemiker aus ihren Analysen abgeleitet haben.

Ehe ich die Lösung der oben gestellten Aufgabe mittheile, erlaube ich mir nur noch zu bemerken, dass ich in meinem vorliegenden Aufsatze nichts anderes als eben jene Aufgabe zu besprechen beabsichtige, und dass ich deshalb von den oben genannten und auch nicht genannten Nebenbedingungen gänzlich abstrahire.

Ich habe nicht unterlassen, mir die Frage vorzulegen, ob nicht vielleicht die Lösung der Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ganz überflüssig sei, ob nicht zur Lösung derselben ein Verfahren existire, welches zwar mir entgangen, übrigens aber von solcher Einfachheit sei, dass bisher kein Chemiker es der Mühe werth gehalten habe, ein Wort darüber zu

verlieren. Auf die nachstehende Art habe ich gesucht, mir diese Frage zu beantworten.

Nach Gmelins Handbuch der Chemie (Band 7, Seite 1409) haben Rochleder und Mayer für das Crocetin die Formel $C^{34}H^{23}O^{11}$ aufgestellt. Hierzu bemerkt Kraut: „Auch die Formeln $C^{18}H^{12}O^{6}$ und $C^{32}H^{22}O^{10}$ stimmen annähernd mit der Analyse überein."

Wenn nun die eben von mir gestellte Frage zu bejahen ist, so darf ich voraussetzen, dass Kraut, der jetzige Herausgeber des Gmelin'schen Handbuchs, sich im Besitz des mir unbekannten Verfahrens befindet. Dann dürfen also ausser den von Rochleder und Mayer und den beiden von Kraut mitgetheilten Formeln des Crocetins keine anderen existiren, welche eben so gut oder besser wie jene drei mit der Analyse übereinstimmen. Solcher Formeln (mit gerader Atomzahl des Kohlenstoffs) sind aber nicht weniger als 7 vorhanden. Sie heissen: $C^6H^4O^2$, $C^{12}H^8O^4$, $C^{16}H^{11}O^5$, $C^{22}H^{15}O^7$, $C^{24}H^{18}O^6$, $C^{28}H^{19}O^9$, $C^{30}H^{20}O^{10}$. Kraut hat sie offenbar nicht gekannt, und meine Frage war also beantwortet.

Ich will nun mein Verfahren an einer Reihe von Beispielen beschreiben. Dasselbe zerfällt im allgemeinen in zwei Theile, in eine vorläufige Aufstellung von Formeln und in eine weitere Prüfung jener. Für den ersten Theil, die vorläufige Aufstellung, werde ich zwei Methoden mittheilen. Die erste hat den Vorzug, dass sie weniger Rechnung erfordert; aber sie macht die Anwendung einer sogleich folgenden Tabelle nothwendig. Die zweite Methode verlangt etwas mehr Rechnung; aber diese ist ohne Tabelle auszuführen. Auch für den zweiten Theil meines Verfahrens, die weitere Prüfung der vorläufig aufgestellten Formeln, werde ich zwei Methoden mittheilen, von denen bald die eine, bald die andere mit weniger Mühe zum Ziele führt.

Die zur ersten Methode der vorläufigen Aufstellung erforderliche Tabelle enthält alle Quotienten, welche die Zahlen von 1 bis 36 als Zähler und die Zahlen von 1 bis 49 als Nenner mit einander bilden, berechnet in Decimalbrüchen mit drei geltenden Ziffern. Um zum Beispiel den Werth von $\frac{13}{3}$ zu finden, sucht man die Zahl, in welcher die mit 13 überschriebene Spalte zusammentrifft mit der mit 3 anfangenden Zeile; man erhält $\frac{13}{3} = 4, 33$. In dieser Tabelle ist der Anfang 0, eines Decimalbruchs zur Abkürzung angedeutet durch einen Punkt, und ebenso 0,0 durch einen Doppelpunkt. Die Tabelle ergiebt demgemäss zum Beispiel: $\frac{2}{3} = 0, 667$, $\frac{4}{49} = 0, 0816$.

Quotiententabelle.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,0	11,0	12,0	1
2	.500	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	2
3	.333	.667	1,00	1,33	1,67	2,00	2,33	2,67	3,00	3,33	3,67	4,00	3
4	.250	.500	.750	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00	4
5	.200	.400	.600	.800	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40	5
6	.167	.333	.500	.667	.833	1,00	1,17	1,33	1,50	1,67	1,83	2,00	6
7	.143	.286	.429	.571	.714	.857	1,00	1,14	1,29	1,43	1,57	1,71	7
8	.125	.250	.375	.500	.625	.750	.875	1,00	1,12	1,25	1,37	1,50	8
9	.111	.222	.333	.444	.556	.667	.778	.889	1,00	1,11	1,22	1,33	9
10	.100	.200	.300	.400	.500	.600	.700	.800	.900	1,00	1,10	1,20	10
11	:909	.182	.273	.364	.455	.545	.636	.727	.818	.909	1,00	1,09	11
12	:833	.167	.250	.333	.417	.500	.583	.667	.750	.833	.917	1,00	12
13	:769	.154	.231	.308	.385	.462	.538	.615	.692	.769	.846	.923	13
14	:714	.143	.214	.286	.357	.429	.500	.571	.643	.714	.786	.857	14
15	:667	.133	.200	.267	.333	.400	.467	.533	.600	.667	.733	.800	15
16	:625	.125	.187	.250	.312	.375	.437	.500	.562	.625	.687	.750	16
17	:588	.118	.176	.235	.294	.353	.412	.471	.529	.588	.647	.706	17
18	:556	.111	.167	.222	.278	.333	.389	.444	.500	.556	.611	.667	18
19	:526	.105	.158	.211	.263	.316	.368	.421	.474	.526	.579	.632	19
20	:500	.100	.150	.200	.250	.300	.350	.400	.450	.500	.550	.600	20
21	:476	:952	.143	.190	.238	.286	.333	.381	.429	.476	.524	.571	21
22	:455	:909	.136	.182	.227	.273	.318	.364	.409	.455	.500	.545	22
23	:435	:870	.130	.174	.217	.261	.304	.348	.391	.435	.478	.522	23
24	:417	:833	.125	.167	.208	.250	.292	.333	.375	.417	.458	.500	24
25	:400	:800	.120	.160	.200	.240	.280	.320	.360	.400	.440	.480	25
26	:385	:769	.115	.154	.192	.231	.269	.308	.346	.385	.423	.462	26
27	:370	:741	.111	.148	.185	.222	.259	.296	.333	.370	.407	.444	27
28	:357	:714	.107	.143	.179	.214	.250	.286	.321	.357	.393	.429	28
29	:345	:690	.103	.138	.172	.207	.241	.276	.310	.345	.379	.414	29
30	:333	:667	.100	.133	.167	.200	.233	.267	.300	.333	.367	.400	30
31	:323	:645	:968	.129	.161	.194	.226	.258	.290	.323	.355	.387	31
32	:312	:625	:937	.125	.156	.187	.219	.250	.281	.312	.344	.375	32
33	:303	:606	:909	.121	.152	.182	.212	.242	.273	.303	.333	.364	33
34	:294	:588	:882	.118	.147	.176	.206	.235	.265	.294	.324	.353	34
35	:286	:571	:857	.114	.143	.171	.200	.229	.257	.286	.314	.343	35
36	:278	:556	:833	.111	.139	.167	.194	.222	.250	.278	.306	.333	36
37	:270	:541	:811	.108	.135	.162	.189	.216	.243	.270	.297	.324	37
38	:263	:526	:789	.105	.132	.158	.184	.211	.237	.263	.289	.316	38
39	:256	:513	:769	.103	.128	.154	.179	.205	.231	.256	.282	.308	39
40	:250	:500	:750	.100	.125	.150	.175	.200	.225	.250	.275	.300	40
41	:244	:488	:732	:976	.122	.146	.171	.195	.220	.244	.268	.293	41
42	:238	:476	:714	:952	.119	.143	.167	.190	.214	.238	.262	.286	42
43	:233	:465	:698	:930	.116	.140	.163	.186	.209	.233	.256	.279	43
44	:227	:455	:682	:909	.114	.136	.159	.182	.205	.227	.250	.273	44
45	:222	:444	:667	:889	.111	.133	.156	.178	.200	.222	.244	.267	45
46	:217	:435	:652	:870	.109	.130	.152	.174	.196	.217	.239	.261	46
47	:213	:426	:638	:851	.106	.128	.149	.170	.191	.213	.234	.255	47
48	:208	:417	:625	:833	.104	.125	.146	.167	.187	.208	.229	.250	48
49	:204	:408	:612	:816	.102	.122	.143	.163	.184	.204	.224	.245	49
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

Quotiententabelle.

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
1	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	1
2	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	2
3	4,33	4,67	5,00	5,33	5,67	6,00	6,33	6,67	7,00	7,33	7,67	8,00	3
4	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	4
5	2,60	2,80	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5
6	2,17	2,33	2,50	2,67	2,83	3,00	3,17	3,33	3,50	3,67	3,83	4,00	6
7	1,86	2,00	2,14	2,29	2,43	2,57	2,71	2,86	3,00	3,14	3,29	3,43	7
8	1,62	1,75	1,87	2,00	2,12	2,25	2,37	2,50	2,62	2,75	2,87	3,00	8
9	1,44	1,56	1,67	1,78	1,89	2,00	2,11	2,22	2,33	2,44	2,56	2,67	9
10	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30	2,40	10
11	1,18	1,27	1,36	1,45	1,55	1,64	1,73	1,82	1,91	2,00	2,09	2,18	11
12	1,08	1,17	1,25	1,33	1,42	1,50	1,58	1,67	1,75	1,83	1,92	2,00	12
13	1,00	1,08	1,15	1,23	1,31	1,38	1,46	1,54	1,62	1,69	1,77	1,85	13
14	.929	1,00	1,07	1,14	1,21	1,29	1,36	1,43	1,50	1,57	1,64	1,71	14
15	.867	.933	1,00	1,07	1,13	1,20	1,27	1,33	1,40	1,47	1,53	1,60	15
16	.812	.875	.937	1,00	1,06	1,12	1,19	1,25	1,31	1,37	1,44	1,50	16
17	.765	.824	.882	.941	1,00	1,06	1,12	1,18	1,24	1,29	1,35	1,41	17
18	.722	.778	.833	.889	.944	1,00	1,06	1,11	1,17	1,22	1,28	1,33	18
19	.684	.737	.789	.842	.895	.947	1,00	1,05	1,11	1,16	1,21	1,26	19
20	.650	.700	.750	.800	.850	.900	.950	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	20
21	.619	.667	.714	.762	.810	.857	.905	.952	1,00	1,05	1,10	1,14	21
22	.591	.636	.682	.727	.773	.818	.864	.909	.955	1,00	1,05	1,09	22
23	.565	.609	.652	.696	.739	.783	.826	.870	.913	.957	1,00	1,04	23
24	.542	.583	.625	.667	.708	.750	.792	.833	.875	.917	.958	1,00	24
25	.520	.560	.600	.640	.680	.720	.760	.800	.840	.880	.920	.960	25
26	.500	.538	.577	.615	.654	.692	.731	.769	.808	.846	.885	.923	26
27	.481	.519	.556	.593	.630	.667	.704	.741	.778	.815	.852	.889	27
28	.464	.500	.536	.571	.607	.643	.679	.714	.750	.786	.821	.857	28
29	.448	.483	.517	.552	.586	.621	.655	.690	.724	.759	.793	.828	29
30	.433	.467	.500	.533	.567	.600	.633	.667	.700	.733	.767	.800	30
31	.419	.452	.484	.516	.548	.581	.613	.645	.677	.710	.742	.774	31
32	.406	.437	.469	.500	.531	.562	.594	.625	.656	.687	.719	.750	32
33	.394	.424	.455	.485	.515	.545	.576	.606	.636	.667	.697	.727	33
34	.382	.412	.441	.471	.500	.529	.559	.588	.618	.647	.676	.706	34
35	.371	.400	.429	.457	.486	.514	.543	.571	.600	.629	.657	.686	35
36	.361	.389	.417	.444	.472	.500	.528	.556	.583	.611	.639	.667	36
37	.351	.378	.405	.432	.459	.486	.514	.541	.568	.595	.622	.649	37
38	.342	.368	.395	.421	.447	.474	.500	.526	.553	.579	.605	.632	38
39	.333	.359	.385	.410	.436	.462	.487	.513	.538	.564	.590	.615	39
40	.325	.350	.375	.400	.425	.450	.475	.500	.525	.550	.575	.600	40
41	.317	.341	.366	.390	.415	.439	.463	.488	.512	.537	.561	.585	41
42	.310	.333	.357	.381	.405	.429	.452	.476	.500	.524	.548	.571	42
43	.302	.326	.349	.372	.395	.419	.442	.465	.488	.512	.535	.558	43
44	.295	.318	.341	.364	.386	.409	.432	.455	.477	.500	.523	.545	44
45	.289	.311	.333	.356	.378	.400	.422	.444	.467	.489	.511	.533	45
46	.283	.304	.326	.348	.370	.391	.413	.435	.457	.478	.500	.522	46
47	.277	.298	.319	.340	.362	.383	.404	.426	.447	.468	.489	.511	47
48	.271	.292	.312	.333	.354	.375	.396	.417	.437	.458	.479	.500	48
49	.265	.286	.306	.327	.347	.367	.388	.408	.429	.449	.469	.490	49
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	

Quotiententabelle.

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
1	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	1
2	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	2
3	8,33	8,67	9,00	9,33	9,67	10,0	10,3	10,7	11,0	11,3	11,7	12,0	3
4	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	4
5	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00	6,20	6,40	6,60	6,80	7,00	7,20	5
6	4,17	4,33	4,50	4,67	4,83	5,00	5,17	5,33	5,50	5,67	5,83	6,00	6
7	3,57	3,71	3,86	4,00	4,14	4,29	4,43	4,57	4,71	4,86	5,00	5,14	7
8	3,12	3,25	3,37	3,50	3,62	3,75	3,87	4,00	4,12	4,25	4,37	4,50	8
9	2,78	2,89	3,00	3,11	3,22	3,33	3,44	3,56	3,67	3,78	3,89	4,00	9
10	2,50	2,60	2,70	2,80	2,90	3,00	3,10	3,20	3,30	3,40	3,50	3,60	10
11	2,27	2,36	2,45	2,55	2,64	2,73	2,82	2,91	3,00	3,09	3,18	3,27	11
12	2,08	2,17	2,25	2,33	2,42	2,50	2,58	2,67	2,75	2,83	2,92	3,00	12
13	1,92	2,00	2,08	2,15	2,23	2,31	2,38	2,46	2,54	2,62	2,69	2,77	13
14	1,79	1,86	1,93	2,00	2,07	2,14	2,21	2,29	2,36	2,43	2,50	2,57	14
15	1,67	1,73	1,80	1,87	1,93	2,00	2,07	2,13	2,20	2,27	2,33	2,40	15
16	1,56	1,62	1,69	1,75	1,81	1,87	1,94	2,00	2,06	2,12	2,19	2,25	16
17	1,47	1,53	1,59	1,65	1,71	1,76	1,82	1,88	1,94	2,00	2,06	2,12	17
18	1,39	1,44	1,50	1,56	1,61	1,67	1,72	1,78	1,83	1,89	1,94	2,00	18
19	1,32	1,37	1,42	1,47	1,53	1,58	1,63	1,68	1,74	1,79	1,84	1,89	19
20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,65	1,70	1,75	1,80	20
21	1,19	1,24	1,29	1,33	1,38	1,43	1,48	1,52	1,57	1,62	1,67	1,71	21
22	1,14	1,18	1,23	1,27	1,32	1,36	1,41	1,45	1,50	1,55	1,59	1,64	22
23	1,09	1,13	1,17	1,22	1,26	1,30	1,35	1,39	1,43	1,48	1,52	1,57	23
24	1,04	1,08	1,12	1,17	1,21	1,25	1,29	1,33	1,37	1,42	1,46	1,50	24
25	1,00	1,04	1,08	1,12	1,16	1,20	1,24	1,28	1,32	1,36	1,40	1,44	25
26	.962	1,00	1,04	1,08	1,12	1,15	1,19	1,23	1,27	1,31	1,35	1,38	26
27	.926	.963	1,00	1,04	1,07	1,11	1,15	1,19	1,22	1,26	1,30	1,33	27
28	.893	.929	.964	1,00	1,04	1,07	1,11	1,14	1,18	1,21	1,25	1,29	28
29	.862	.897	.931	.966	1,00	1,03	1,07	1,10	1,14	1,17	1,21	1,24	29
30	.833	.867	.900	.933	.967	1,00	1,03	1,07	1,10	1,13	1,17	1,20	30
31	.806	.839	.871	.903	.935	.968	1,00	1,03	1,06	1,10	1,13	1,16	31
32	.781	.812	.844	.875	.906	.937	.969	1,00	1,03	1,06	1,09	1,12	32
33	.758	.788	.818	.848	.879	.909	.939	.970	1,00	1,03	1,06	1,09	33
34	.735	.765	.794	.824	.853	.882	.912	.941	.971	1,00	1,03	1,06	34
35	.714	.743	.771	.800	.829	.857	.886	.914	.943	.971	1,00	1,03	35
36	.694	.722	.750	.778	.806	.833	.861	.889	.917	.944	.972	1,00	36
37	.676	.703	.730	.757	.784	.811	.838	.865	.892	.919	.946	.973	37
38	.658	.684	.711	.737	.763	.789	.816	.842	.868	.895	.921	.947	38
39	.641	.667	.692	.718	.744	.769	.795	.821	.846	.872	.897	.923	39
40	.625	.650	.675	.700	.725	.750	.775	.800	.825	.850	.875	.900	40
41	.610	.634	.659	.683	.707	.732	.756	.780	.805	.829	.854	.878	41
42	.595	.619	.643	.667	.690	.714	.738	.762	.786	.810	.833	.857	42
43	.581	.605	.628	.651	.674	.698	.721	.744	.767	.791	.814	.837	43
44	.568	.591	.614	.636	.659	.682	.705	.727	.750	.773	.795	.818	44
45	.556	.578	.600	.622	.644	.667	.689	.711	.733	.756	.778	.800	45
46	.543	.565	.587	.609	.630	.652	.674	.696	.717	.739	.761	.783	46
47	.532	.553	.574	.596	.617	.638	.660	.681	.702	.723	.745	.766	47
48	.521	.542	.562	.583	.604	.625	.646	.667	.687	.708	.729	.750	48
49	.510	.531	.551	.571	.592	.612	.633	.653	.673	.694	.714	.735	49
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	

Paragraph 2.

Formel des zweiten Salpetersäurehydrats.

Der einfachste Fall, welcher bei der Ableitung der Formel einer Verbindung aus ihrer Analyse eintreten kann, ist der, dass die Verbindung aus nur zwei Bestandtheilen zusammengesetzt ist, und dass von diesen nur der eine direct ermittelt ist, während die Menge des andern aus dem Verluste geschlossen wird.

Roscoe hat gefunden [1]), dass eine aus 68,0 Procent vom ersten Salpetersäurehydrat, welches ich der Kürze halber nur Salpetersäurehydrat nennen will, und aus 32,0 Procent Wasser bestehende Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck einen constanten Siedepunkt besitzt. Es soll angenommen werden, dass die genannte Flüssigkeit eine chemische Verbindung ist. Es sollen alle für diese Verbindung möglichen Formeln, in welcher keine grössere Atomzahl als 49 vorkommt, abgeleitet werden, und zwar unter der (unwahrscheinlichen) Voraussetzung, dass der durch die Analyse ermittelte Gehalt an Salpetersäurehydrat um 1 Procent zu gross oder zu klein gewesen sein kann. Der höchste zulässige Werth des Salpetersäurehydrats beträgt hiernach 69, der geringste 67 Procent; der höchste Werth des Wassers beträgt 33, der geringste 31 Procent. Bezeichnet man nun die gesuchte Atomzahl des Salpetersäurehydrats durch s, die des Wassers durch w, und bedenkt man, dass das Atomgewicht des Salpetersäurehydrats zu demjenigen des Wassers sich verhält wie 7 zu 1, so kann man leicht den höchsten und den geringsten möglichen Werth des Quotienten $\frac{s}{w}$ bestimmen. Wer eine theoretische Begründung hierfür wünscht, kann sie in meinem Lehrbuche finden. Der höchste Werth von $\frac{s}{w}$ ist $= \frac{69 : 7}{31 : 1}$; der niedrigste Werth von $\frac{s}{w}$ ist $= \frac{67 : 7}{33 : 1}$. Diese beiden Grenzwerthe verwandelt man in Decimalbrüche mit drei geltenden Ziffern, so jedoch, dass man, wenn nicht etwa die Division gerade aufgeht, die letzte Decimale des höchsten Werthes immer um 1 erhöht, die letzte Decimale des geringsten Werthes aber niemals. So findet man, dass $\frac{s}{w}$ höchstens $= 0,318$, mindestens $= 0,290$ ist.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Band 116, Seite 203.

Man überschreibt nun zwei Spalten bezüglich mit s und w. Unter w schreibt man die beiden Grenzen von $\frac{s}{w}$, nämlich 0,318 und 0,290.

Man setzt s = 1. Man sieht in der Quotiententabelle Spalte 1 nach, welche Werthe zwischen denselben Grenzen wie 0,318 und 0,290 liegen. Ein solcher Werth ist dort gar nicht vorhanden; denn 0,333 $= \frac{1}{3}$ ist grösser als 0,318, und 0,250 $= \frac{1}{4}$ ist kleiner als 0,290. Um dies anzudeuten, setzt man unter w ein Minuszeichen.

Man setzt weiter $s = 2$ und daneben unter w ein Minuszeichen.

Man setzt s = 3. In Spalte 3 der Quotiententabelle findet man 0,300 $= \frac{3}{10}$. Aus $\frac{s}{w} = \frac{3}{10}$ und s = 3 folgt also w = 10 und man schreibt deshalb 10 unter w.

Man setzt s = 4 und w = 13.

Man setzt s = 5. In der Spalte 5 der Quotiententabelle finden sich aber jetzt zwei Zahlen, welche zwischen denselben Grenzen wie 0,318 und 0,290 liegen, nämlich 0,312 $= \frac{5}{16}$ und 0,294 $= \frac{5}{17}$. Wenn also s = 5 ist, so ist w entweder = 16 oder = 17. Wir schreiben, um dies anzudeuten, 16 bis 17 unter s.

Wir setzen 6 unter s und 19 bis 20 unter w. Wir setzen 7 unter s und 22 bis 24 unter w.

Die Fortsetzung dieser Rechnung, die ich nun hier folgen lasse, bedarf keiner Erläuterung.

s	w s : w 0,318 0,290	s	w s : w 0,318 0,290	s	w s : w 0,318 0,290
1	—	6	19 bis 20	11	35 bis 37
2	—	7	22 „ 24	12	38 „ 41
3	10	8	26 „ 27	13	41 „ 44
4	13	9	29 „ 31	14	44 „ 48
5	16 bis 17	10	32 „ 34	15	48 „ 49

Im allgemeinen giebt jedes der so gefundenen 35 Systeme von Werthen für s und w eine Lösung der gestellten Aufgabe, so dass eine weitere Prüfung derselben nicht erforderlich ist. Eine Abweichung von dieser Regel kann nur dann stattfinden, wenn der aus der Tabelle entnommene Werth eines Quotienten mit einem der Grenzwerthe von $\frac{s}{w}$ zusammen-

fällt. Dieser Umstand tritt ein bei $\frac{s}{w} = \frac{7}{22} = 0{,}318$. Das System $s = 7$, $w = 22$ ergiebt 69,01 Procent Salpetersäurehydrat und 30,99 Procent Wasser. Genau genommen entspricht also dieses System den Bedingungen der Aufgabe nicht. Ein Zusammenfallen des aus der Tabelle entnommenen Quotienten mit der unteren Grenze von $\frac{s}{w}$ findet statt bei $\frac{s}{w} = \frac{9}{31} = 0{,}290$. Dieses System ergiebt 67,02 Procent Salpetersäurehydrat und 32,98 Procent Wasser. Dasselbe genügt also ohne Frage der gestellten Aufgabe.

Die Betrachtung der für s und w gefundenen Systeme von Werthen ergiebt noch, dass die Sicherheit einer aus der Analyse abgeleiteten Formel desto geringer ist, je grösser die Atomzahlen s und w sind. Wenn zum Beispiel Gründe vorhanden wären, welche veranlassten $s = 4$ zu setzen, so würde daraus mit Sicherheit $w = 13$ folgen. Wollte man dagegen $s = 5$ annehmen, so würde w entweder $= 16$ oder $= 17$ sein. Wollte man $s = 14$ setzen, so würden sich für w die fünf Werthe 44, 45, 46, 47, 48 als den Bedingungen der Aufgabe genügend ergeben.

Paragraph 3.

Ueber die wahrscheinliche Grösse der Fehler bei organischen Elementaranalysen.

Die weiter zu behandelnden Beispiele werde ich wohl am besten der organischen Chemie entnehmen, weil hier unbestrittenermassen Formeln mit grossen Atomzahlen häufig vorkommen.

Zur Anwendung meines Rechenverfahrens ist die genaue Angabe des bei jedem Bestandtheil der analysirten Verbindung möglichen Fehlers erforderlich. Ich habe deshalb zunächst gesucht, mir hierüber ein so genaues Urtheil zu verschaffen, wie es die mir zu Gebote stehenden Hülfsmittel eben zuliessen. Ich verfuhr zu diesem Zwecke auf folgende Art. Aus der vierten Auflage von L. Gmelin's Handbuch der Chemie, fortgesetzt von Dr. K. List und Dr. K. Kraut, entnahm ich 48 Analysen von Körpern, welche sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff, und von denen 24 ausserdem Stickstoff, 8 auch noch Schwefel enthielten. Ueber die Auswahl dieser 48 Analysen entschied im übrigen nur der Zufall. Dieselben stehen in Gmelin's Handbuch Band 4, Seite 219, 239, 240, 260, 261, 262, 263, 264, 291, 295, 301, 456, 483, 493, 499, 511,

513, 530, 550, 613, 668, 676; Band 6, Seite 2, 7, 9, 10, 11; Band 7, Seite 1412. Es wurde nun bei sämmtlichen 48 Analysen der jedesmalige Fehler des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts ermittelt. Als Fehler wurde hierbei immer die Differenz des aus der aufgestellten Formel berechneten und des durch die Analyse gefundenen Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Schwefel angesehen, das heisst ich setzte

$$B - A = F,$$

in welcher Gleichung B Berechnung, A Analyse, F Fehler bedeuten soll. Betrug zum Beispiel der aus der angenommenen Formel berechnete Kohlenstoffgehalt einer Verbindung 66,22 Procent, der durch die Analyse bestimmte Kohlenstoffgehalt dagegen 66,45 Procent, so war der Fehler = — 0,23 Procent. Die auf solche Weise erhaltenen 48 Kohlenstofffehler wurden nun der Grösse nach so geordnet, dass der grösste positive Fehler das erste Glied, der grösste negative Fehler das letzte Glied der ganzen Reihe bildete. Ich betrachte nun irgend einen Fehler dieser Reihe als desto schlimmer, je weniger er von dem nächsten Ende der Reihe entfernt ist. Demnach sind der erste und letzte Fehler die beiden schlimmsten. Der zweite und der vorletzte Fehler sind wieder gleich schlimm, aber schlimmer als der dritte und drittletzte, weniger schlimm als der erste und der letzte. Schreibe ich nun die Fehler 1, 2, 3, . . ., 22, 23, 24 in eine Zeile, darunter aber bezüglich die Fehler 48, 47, 46, . . ., 27, 26, 25, so stehen jedesmal zwei gleich schlimme Fehler unter einander und jeder frühere Fehler ist schlimmer als jeder folgende.

Ganz in derselben Weise verfahre ich mit den 48 Wasserstofffehlern. Schreibe ich diese in gleicher Art in eine dritte und vierte Zeile, so nehme ich an, dass je vier unter einander stehende Fehler gleich schlimm sind. Aus der gleich folgenden Tabelle ergiebt sich beispielsweise, dass der Kohlenstofffehler + 0,74 eben so schlimm ist wie der Kohlenstofffehler — 0,56 und auch eben so schlimm wie die beiden Wasserstofffehler + 0,10 und — 0,66.

Auf dieselbe Art verfahre ich auch mit den Stickstofffehlern. Da aber die Anzahl dieser letzteren nur 24 ist, so schreibe ich immer ein Paar von Stickstofffehlern unter je zwei Paare von Kohlenstoff- und Wasserstofffehlern. Auf gleiche Weise endlich ordne ich die 8 Schwefelfehler und schreibe immer ein Paar von Schwefelfehlern unter je sechs Paare von Kohlenstoff- und Wasserstofffehlern.

So entsteht aus den 48 auf's Gerathewohl ausgewählten Analysen die folgende Zusammenstellung.

Gleich wahrscheinliche Fehler von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	+11,84 —2,76	+1,77 —0,99	+1,32 —0,68	+1,10 —0,67	+0,74 —0,56	+0,72 —0,55	+0,67 —0,49	+0,36 —0,42	+0,23 —0,34	+0,20 —0,29	+0,20 —0,27	+0,16 —0,26
H	+0,12 —3,22	+0,11 —3,03	+0,10 —2,81	+0,10 —0,67	+0,10 —0,66	+0,09 —0,59	+0,06 —0,52	+0,05 —0,45	+0,04 —0,34	+0,02 —0,31	+0,01 —0,30	+0,01 —0,27
N	+4,44 —1,03		+4,03 —0,54		+1,59 —0,42		+1,54 —0,30		+1,47 —0,26		+0,89 —0,19	
S	+ 0,65 —13,06						+0,59 —2,95					

Fortsetzung.

	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
C	+0,10 —0,26	+0,07 —0,24	+0,07 —0,20	+0,04 —0,19	+0,04 —0,18	+0,04 —0,16	+0,02 —0,16	+0,02 —0,15	—0,02 —0,13	—0,04 —0,09	—0,04 —0,07	—0,05 —0,06
H	0,00 —0,26	0,00 —0,25	—0,01 —0,24	—0,02 —0,17	—0,02 —0,17	—0,03 —0,16	—0,04 —0,16	—0,04 —0,14	—0,05 —0,11	—0,05 —0,10	—0,05 —0,08	—0,06 —0,06
N	+0,65 —0,12		+0,64 —0,06		+0,33 —0,02		+0,12 —0,01		+0,07 +0,02		+0,07 +0,04	
S	+0,18 —2,17						+0,07 —0,14					

Was nun die Benutzung dieser Zahlen betrifft, so meine ich: Wenn für eine aus irgend welchen Bestandtheilen zusammengesetzte Verbindung eine Analyse und eine der Analyse mehr oder weniger entsprechende Formel vorliegt, so kann die letztere nicht als absolut bindend betrachtet werden. Es ist vielmehr jede Formel, aus welcher sich kein schlimmerer Fehler als aus der zuerst aufgestellten Formel ergiebt, eben so berechtigt wie die zuerst aufgestellte Formel.

Wenn zum Beispiel bei der Analyse eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpers eingestandenermassen der Kohlenstofffehler +0,36 (Procent) begangen worden ist, so darf ich annehmen, dass bei dieser Analyse der Kohlenstofffehler auch vielleicht —0,42, und dass der Wasserstofffehler höchstens + 0,05 und — 0,45 betragen hat. Ich darf aber noch einen Schritt weiter gehen und behaupten: Wenn ein Chemiker bei irgend einer Analyse eingestandenermassen den Kohlenstofffehler +0,36 begangen hat, so ist es für möglich zu halten, dass auch bei jeder anderen von ihm ausgeführten Analyse der Kohlenstofffehler zwischen + 0,36 und — 0,42, der Wasserstofffehler zwischen +0,05 und — 0,45 enthalten ist.

Gegen die Richtigkeit dieses Raisonnements im allgemeinen lässt sich, so weit ich sehe, ein gegründeter Einwand nicht erheben. Dagegen will ich gern zugeben, dass eine Tabelle gleich wahrscheinlicher Fehler, von der man einen ernstlichen Gebrauch zu machen beabsichtigte, eine erklecklich grössere Anzahl von Analysen würde umfassen müssen, so dass die einzelnen Reihen nicht so bedeutende Sprünge enthielten. Da ich jedoch, wie gesagt, hier nur den Zweck verfolge, mein Rechenverfahren zur Ableitung einer Formel aus der Analyse zu beschreiben, nicht aber meinerseits für irgend welche Verbindungen bessere Formeln als die bisher angenommenen aufzustellen, so hielt ich die oben mitgetheilte Tabelle für genügend.

Paragraph 4.

Formel des Saligenins. $C^c H^h O^o$.

Der nächst complicirtere Fall, welcher bei der Ableitung der Formel aus einer Analyse eintreten kann, ist der, dass der betreffende Körper aus drei Bestandtheilen zusammengesetzt ist, von denen zwei durch die Analyse direct bestimmt sind, während die Menge des dritten aus dem Verluste geschlossen wird.

Ein solcher Fall tritt ein bei den aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpern. Als Beispiel wähle ich das Saligenin.

Gmelins Handbuch giebt über die Zusammensetzung dieses Körpers (Band 6, Seite 180) folgende Zahlen.

			Piria
14C	84	67,74	67,47
8H	8	6,45	6,62
4O	32	25,81	25,91
$C^{14}H^{8}O^{4}$	124	100,00	100,00

Ich stelle nun die Aufgabe, alle für das Saligenin möglichen Formeln aufzufinden, welche mit der Analyse eben so gut oder besser wie die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ übereinstimmen und in welchen keine grössere Atomzahl als 32 vorkommt.

Bei der von Gmelin gegebenen Formel ist der Kohlenstofffehler =

$$67{,}74 - 67{,}47 = +\ 0{,}27$$

der Wasserstofffehler =

$$6{,}45 - 6{,}62 = -\ 0{,}17.$$

Von diesen beiden Fehlern ist nach der obigen Tabelle von Seite 13 der Kohlenstofffehler der schlimmere. Mit dem weniger schlimmen Kohlenstofffehler + 0,23 sind gleich wahrscheinlich — 0,34 für Kohlenstoff, ferner + 0,04 und — 0,34 für Wasserstoff. Diese Daten will ich den aufzufindenden Formeln zu Grunde legen. Der grösste zulässige Werth für die Procentzahl des Kohlenstoffs ist demnach

$$67{,}47 + 0{,}27 = 67{,}74;$$

der kleinste Werth für die Procentzahl des Kohlenstoffs ist

$$67{,}47 - 0{,}34 = 67{,}13.$$

Der grösste Werth für den Wasserstoff beträgt

$$6{,}62 + 0{,}04 = 6{,}66,$$

der kleinste Werth $6{,}62 - 0{,}34 = 6{,}28$.

Hieraus folgt der höchste Werth des Sauerstoffs zu

$$100 - (67{,}13 + 6{,}28) = 26{,}59$$

der kleinste Werth des Sauerstoffs zu

$$100 - (67{,}74 + 6{,}66) = 25{,}60.$$

Ich bezeichne nun die gesuchte Formel allgemein durch $C^{c}H^{h}O^{o}$. Zum Behufe der vorläufigen Aufstellung bestimme ich die grössten und kleinsten Werthe, welche die Quotienten $\frac{c}{h}$ und $\frac{c}{o}$ annehmen können, in derselben Weise wie es auf Seite 9 mit $\frac{s}{w}$ geschehen ist.

$$\frac{c}{h} \text{ höchstens} = \frac{67{,}74 : 6}{6{,}28 : 1} = \frac{67{,}74}{6{,}28.\ 6} = 1{,}\ 80,$$

$$\frac{c}{h} \text{ mindestens} = \frac{67,13 : 6}{6,66 : 1} = \frac{67,13}{6,66.\ 6} = 1,67.$$

$$\frac{c}{o} \text{ höchstens} = \frac{67,74 : 6}{25,60 : 8} = \frac{67,74.\ 8}{25,60.\ 6} = 3,53,$$

$$\text{mindestens} = \frac{67,13 : 6}{26,59 : 8} = \frac{67,13.\ 8}{26,59.\ 6} = 3,36.$$

Das weitere Verfahren zur Lösung der gestellten Aufgabe ist nun folgendes. Man wird zwar mit Recht gegen dasselbe einwenden, dass es etwas umständlich ist. Aber ich kann einiges zur Abwehr dieses Vorwurfs erwidern. Erstens nimmt meine Rechnung trotz ihrer Umständlichkeit nicht viel Zeit in Anspruch. Zweitens werde ich weiterhin mehrere Mittel zur Abkürzung der Rechnung angeben. Drittens beabsichtige ich hier, so wie auch im folgenden, mein Verfahren so einzurichten, dass zu der Anwendung desselben möglichst wenig Aufmerksamkeit und Nachdenken erforderlich ist. Demjenigen, der es vorzieht, etwas weniger zu schreiben und dagegen etwas eingehender zu überlegen, wird es leicht sein, mein Verfahren demgemäss abzuändern.

Man überschreibt drei Spalten bezüglich mit c, h, o. Man setzt unter h die beiden Grenzen von $\frac{c}{h}$, nämlich 1,80 und 1,67. Eben so setzt man unter o die beiden Grenzen von $\frac{c}{o}$, namlich 3,53 und 3,36.

Man schreibt zuerst 1 unter c. In der Quotiententabelle Spalte 1 findet sich kein zwischen denselben Grenzen wie 1,80 und 1,67 liegender Werth. Man schreibt deshalb, um dies anzudeuten, — unter h.

In der nächsten Zeile schreibt man 2 unter c und — unter h.

In der folgenden Zeile schreibt man 3 unter c und — unter h.

Weiter schreibt man 4 unter c und — unter h.

Man schreibt 5 unter c. Jetzt findet man in der Quotiententabelle Spalte 5 den Werth $1,67 = \frac{5}{3}$. Man setzt also 3 unter h. Nunmehr sucht man wieder in der Quotiententabelle Spalte 5 einen Werth, welcher zwischen denselben Grenzen wie 3,53 und 3,36 liegt. Ein solcher ist dort nicht vorhanden. Man schreibt deshalb — unter o oder durchstreicht die ganze Zeile.

Man setzt c = 6 und — unter h.

Man setzt c = 7. In der Quotiententabelle Spalte 7 findet sich der Werth $1,75 = \frac{7}{4}$, welcher zwischen denselben Grenzen wie 1,80

und 1,67 liegt. Man setzt deshalb 4 unter h. Eben so findet man in der Quotiententabelle Spalte 7 den Werth 3,50 $= \frac{7}{2}$, welcher zwischen denselben Grenzen wie 3,53 und 3,36 liegt. Man setzt deshalb 2 unter o.

Der weitere Verlauf dieser zu der vorläufigen Aufstellung führenden Rechnung, die ich hier folgen lasse, bedarf keiner Erläuterung.

c	h	o	c	h	o
	c : h 1,80 1,67	c : o 3,53 3,36		c : h 1,80 1,67	c : o 3,53 3,36
1	—		17	10	5
2	—		18	10	—
3	—		19	11	—
4	—		20	12	—
5	3	—	21	12	6
6	—		22	13	—
7	4	2	23	13	—
8	—		24	14	7
9	5	—	25	14 bis 15	—
10	6	—	26	15	—
11	—		27	15 bis 16	8
12	7	—	28	16	8
13	—		29	17	—
14	8	4	30	17 bis 18	—
15	9	—	31	18	9
16	9	—	32	18 bis 19	—

Nunmehr überschreibt man zum Behuf der weiteren Prüfung wieder drei Spalten mit c, h und o. Unterhalb des Raumes zwischen h und o schreibt man die beiden Grenzen von $\frac{h}{o}$. Es ist

$$\frac{h}{o} \text{ höchstens} = \frac{6,66 : 1}{25,60 : 8} = 2,09, \text{ mindestens} = \frac{6,28 : 1}{26,59 : 8} = 1,88.$$

Man könnte es für überflüssig halten, $\frac{h}{o}$ noch besonders zu berechnen, weil $\frac{h}{o}$ nothwendigerweise $= \frac{c}{o} : \frac{c}{h}$ sein müsste. Allein

dem ist nicht so. Denn der Ausdruck $\frac{c}{o} : \frac{c}{h}$ ergiebt als grössten Werth $\frac{3,53}{1,67} = 2,12$, als kleinsten Werth $\frac{3,36}{1,80} = 1,86$, und diese beiden Grenzen 2,12, und 1,86 sind weiter von einander entfernt als die direkt berechneten Grenzen von $\frac{h}{o}$, nämlich 2,09 und 1,88.

Man überträgt nun aus der vorigen Tabelle in die neue alle Systeme von Werthen für c, h und o, die sich dort als passend erwiesen haben.

Diese Systeme sind 1) c = 7, h = 4, o = 2;
2) c = 14, h = 8, o = 4; 3) c = 17, h = 10, o = 5;
4) c = 21, h = 12, o = 6; 5) c = 24, h = 14, o = 7;
6) c = 27, h = 15, o = 8; 7) c = 27, h = 16, o = 8;
8) c = 28, h = 16, o = 8; 9) c = 31, h = 18, o = 9.

Man kann jedoch von diesen Systemen, wenn man will, diejenigen sogleich fortlassen, welche aus einem früheren Systeme durch Multiplication mit einer ganzen Zahl sich unmittelbar ableiten. Deshalb sind in die nachfolgende Tabelle die eben genannten Systeme 2) 4) 8) nicht aufgenommen. Die übrigen Systeme sind nun noch zu prüfen, ob sie auch in Beziehung auf $\frac{h}{o}$ passend sind. Man sucht zu diesem Zwecke den jedesmaligen Werth von $\frac{h}{o}$ in der Quotiententabelle auf und sieht nach, ob er zwischen denselben Grenzen wie 2,09 und 1,88 liegt. Bei dem ersten Systeme ist $\frac{h}{o} = \frac{4}{2} = 2,00$. Dass dieser Werth stimmt, deutet man durch ein vor o = 2 gesetztes Pluszeichen an. Bei dem zweiten Systeme stimmt $\frac{h}{o} = \frac{10}{5} = 2,00$ ebenfalls. Ebenso stimmt auch das dritte System. In dem vierten Systeme dagegen ist $\frac{h}{o} = \frac{15}{8}$ $= 1,87$. Um anzudeuten, dass dieser Werth nicht mehr zwischen den Grenzen liegt, ist in der folgenden Tabelle vor die betreffende 8 ein Minuszeichen gesetzt. Rechnet man auf Papier, so kann man eben so gut das ganze System durchstreichen. In den übrigen Systemen erweist sich $\frac{h}{o}$ als passend.

c	h	o
	h : o 2,09 1,88	
7	4	+ 2
17	10	+ 5
24	14	+ 7
27	15	— 8
27	16	+ 8
31	18	+ 9

Bis jetzt erweisen sich also als passend fünf Systeme, welche zu den Formeln $C^7H^4O^2$, $C^{17}H^{10}O^5$, $C^{24}H^{14}O^7$, $C^{27}H^{16}O^8$, $C^{31}H^{18}O^9$ führen. Man darf es aber noch nicht als gewiss betrachten, dass alle diese Formeln den Bedingungen der gestellten Aufgabe Genüge leisten.

Es verhält sich nämlich in dieser Beziehung ein System von mehr als zwei Zahlen anders wie ein System von nur zwei Zahlen. Auf Seite 10 haben wir gesehen, dass im allgemeinen jedes nach unserem Verfahren gefundene System von zwei Zahlen den Bedingungen der Aufgabe entsprach. Eine Abweichung von dieser Regel konnte nur durch diejenige Ungenauigkeit hervorgebracht werden, welche die Abkürzung der Decimalbrüche auf drei geltende Ziffern mit sich führt. Bei Systemen von mehr als zwei Zahlen dagegen kann es geschehen, dass zwar die Quotienten von je zwei Gliedern eines Systems zwischen den richtigen Grenzen liegen, dass aber dennoch diese Glieder, wenn man sie in Procente umrechnet, als den Bedingungen der Aufgabe nicht entsprechend sich erweisen.

Ein Beispiel möge dies klar machen. Man denke sich, es sei die Aufgabe gestellt, für einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper eine Formel von solcher Beschaffenheit anzugeben, dass der aus der Formel berechnete Kohlenstoffgehalt höchstens 61 und mindestens 60 Procent beträgt, der Wasserstoffgehalt aber höchstens 9 und mindestens 8 Procent, der Sauerstoffgehalt endlich höchstens 32 und mindestens 30 Procent. Diese Zahlen enthalten keinen inneren Widerspruch. Denn es ist

$$61 + 9 + 30 = 100$$

und eben so

$$60 + 8 + 32 = 100.$$

Beim Ansehen der gegebenen Zahlen wird man leicht zu der Vermuthung geführt, dass unter anderen die Formel $C^{10}H^9O^4$ den Anforderungen der Aufgabe Genüge leisten müsste. Denn die aus dieser Formel

berechneten Werthe der drei Quotienten $\frac{c}{h}$, $\frac{h}{o}$ und $\frac{c}{o}$ überschreiten die aus den gegebenen Procentzahlen abgeleiteten Grenzen derselben Quotienten nicht. Dennoch erweist sich die Formel $C^{10}H^{9}O^{4}$ als nicht passend, da sie einen Kohlenstoffgehalt von $60 \cdot \frac{100}{101} = 59{,}41$ Procent ergiebt, welcher also kleiner als der kleinste zulässige Werth 60 ist.

Es zeigt sich demnach als unerlässlich zur Lösung der über das Saligenin gestellten Aufgabe, schliesslich noch die zuletzt gefundenen fünf Formeln durch Umrechnung in Procentzahlen darauf zu prüfen, ob sie den Bedingungen der Aufgabe entsprechen. Die betreffenden Zahlen lasse ich hier folgen.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^7H^4O^2$	F.	$C^{17}H^{10}O^5$	F.
C	+ 0,27	— 0,34	67,47	67,74	+ 0,27	67,11	— 0,36*
H	+ 0,04	— 0,34	6,62	6,45	— 0,17		
O			25,91	25,81			
			100,00	100,00			

	$C^{24}H^{14}O^7$	F.	$C^{27}H^{16}O^8$	F.	$C^{31}H^{18}O^9$	F.
C	67,29	— 0,18	66,94	— 0,53*	67,39	— 0,08
H	6,54	— 0,08			6,52	— 0,10
O	26,17				26,09	
	100,00				100,00	

Neben jeder Procentzahl ist der betreffende Fehler verzeichnet. Es versteht sich, dass jede dieser Procentzahlen, vermindert um den nebenstehenden Fehler, gleich der betreffenden Procentzahl der Analyse ist. Diejenigen Fehler, welche ausserhalb der angenommenen Grenzen liegen, sind mit einem Sternchen versehen. Wenn man gefunden hat, dass der Kohlenstoffgehalt nicht mehr zwischen den angenommenen Grenzen liegt, so braucht man natürlich den Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt nicht mehr zu bestimmen.

Als Resultat der ganzen Berechnung ergiebt sich also, dass die Formeln $C^{24}H^{14}O^{7}$ und $C^{31}H^{18}O^{9}$ mit der Analyse besser übereinstimmen wie die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$.

Paragraph 5.

Formel des Cetyloxyds. $C^cH^hO^o$.

Eine Abkürzung unseres Rechenverfahrens wird dadurch erreicht, dass man die gesuchten Zahlen nach ihrer Grösse ordnet und dann die kleinste zuerst bestimmt. Als Beispiel hierfür wähle ich das Cetyloxyd.

Gmelins Handbuch giebt über diesen Körper (Band 7, Seite 1260) folgende Zahlen.

			Friedau. Mittel.
32 C	192	82,40	82,02
33 H	33	14,17	14,24
O	8	3,43	3,74
$C^{32}H^{33}O$	233	100,00	100,00

Ich mache hier beiläufig die Bemerkung, dass Gmelin der Meinung zu sein scheint, es müsste auch bei einer aus mehr als zwei Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindung die Summe der aus der Formel berechneten Procentzahlen der Bestandtheile stets 100 betragen. Dies ist nicht der Fall. Aus der Formel $C^{32}H^{33}O$ berechnet sich der Procentgehalt an Wasserstoff nicht, wie Gmelin angiebt, zu 14,17, sondern zu 14,16. Die Summe der Procentzahlen beträgt dann 99,99. Der Umstand, dass die Summe von drei zusammengehörigen Procentzahlen nicht 100,00, sondern entweder 99,99 oder 100,01 beträgt, tritt durchschnittlich unter vier Fällen einmal ein. Bei Verbindungen von fünf Bestandtheilen kann es sogar vorkommen, dass die Summe der fünf Procentzahlen 99,98 oder 100,02 beträgt.

Die Feststellung der Reihenfolge der drei Zahlen c, h und o braucht nur ganz oberflächlich zu geschehen. Man dividirt in jede durch die Analyse gefundene Procentzahl mit dem Atomgewichte des betreffenden Körpers, indem man sich auf eine geltende Ziffer beschränkt. Man findet für Kohlenstoff 82,02 : 6 = 10, für Wasserstoff 14,24 : 1 = 10, für Sauerstoff 3,74 : 8 = 0,5. Die Reihenfolge ist also o, c, h. Wenn übrigens für den analysirten Körper eine einigermaassen stimmende Formel schon aufgestellt ist, so kann man daraus ohne weiteres die Reihenfolge entnehmen.

Nach Gmelins Zahlen ist der Kohlenstofffehler = + 0,38, der Wasserstofffehler = — 0,07 oder vielmehr = — 0,08. Ueber die unserer Rechnung zu Grunde zu legenden Fehlergrenzen will ich der Abwechslung halber die folgende Annahme machen. In der Tabelle von Seite 13 würde der Kohlenstofffehler + 0,38 zwischen Spalte 7 und Spalte 8 liegen. Der Wasserstofffehler — 0,08 steht in Spalte 23. Zwischen diesen Spalten in der Mitte liegt Spalte 15, und die Fehler dieser Spalte, nämlich + 0,07 und — 0,20 für Kohlenstoff, — 0,01 und — 0,24 für Wassserstoff, will ich als die grösstmöglichen betrachten. Ich will ausserdem annehmen, dass in den zu suchenden Formeln o höchstens = 1 sein darf. Es ist

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	$= 82{,}02 + 0{,}07 = 82{,}09$,	$= 82{,}02 - 0{,}20 = 81{,}82$
Wasserstoff	$= 14{,}24 - 0{,}01 = 14{,}23$,	$= 14{,}24 - 0{,}24 = 14{,}00$
Sauerstoff	$= 4{,}18$,	$= 3{,}68$
	100,50	99,50.

Die beiden letzten Summen müssen natürlich zusammen 200,00 ergeben.

Da die Grössenfolge der gesuchten Zahlen o, c, h ist, so berechnen wir weiter

höchstens. mindestens.

$$\frac{o}{c} = \frac{4{,}18 : 8}{81{,}82 : 6} = 0{,}0384, \qquad = \frac{3{,}68 : 8}{82{,}09 : 6} = 0{,}0336$$

$$\frac{o}{h} = \frac{4{,}18 : 8}{14{,}00 : 1} = 0{,}0374, \qquad = \frac{3{,}68 : 8}{14{,}23 : 1} = 0{,}0323$$

$$\frac{c}{h} = \frac{82{,}09 : 6}{14{,}00 : 1} = 0{,}978, \qquad = \frac{81{,}82 : 6}{14{,}23 : 1} = 0{,}958$$

Vermittetst dieser Zahlen erhalten wir weiter die vorläufige Aufstellung:

o	c	h
	o : c	o : h
	0,0384	0,0374
	0,0336	0,0323
1	27 bis 29	27 bis 31

Wenn also o = 1 ist, so kann c die drei Werthe 27, 28, 29, h aber die fünf Werthe 27, 28, 29, 30, 31 annehmen. In der folgenden zweiten Tabelle, welche derjenigen von Seite 19 analog einzurichten ist, sind nun zunächst alle möglichen Combinationen der eben genannten Werthe von o, c und h zusammenzustellen.

In die erste Zeile schreibt man die kleinsten Werthe von o, c und h, nämlich o = 1, c = 27, h = 27.

Darauf sieht man nach, ob die letzte der drei vorigen Zahlen um 1 erhöht werden darf. Dies ist der Fall. Man schreibt deshalb in der folgenden Zeile 28 unter h. Die vorhergehenden Zahlen bleiben unverändert und man schreibt 1 unter o, 27 unter c.

Auf dieselbe Weise schreibt man in der folgenden Zeile 29 unter h, 1 unter o, 27 unter c. Weiter erhält man 30 unter h, 1 unter o, 27 unter c, und wiederum in der folgenden Zeile 31 unter h, 1 unter o, 27 unter c.

Da jetzt die letzte Zahl, nämlich 31 unter h, nicht mehr erhöht werden darf, so erhöht man die vorletzte Zahl, nämlich 27 unter c. Die einer erhöhten Zahl vorhergehenden Zahlen

sind stets aus der darüber stehenden Zeile unverändert abzuschreiben; man setzt deshalb 1 unter o. Die auf eine erhöhte Zahl folgenden Zahlen erhalten stets den kleinsten zulässigen Werth; man schreibt also 27 unter h.

Nun sieht man wieder nach, ob die letzte Zahl der vorigen Zeile erhöht werden darf. Da dies der Fall ist, so schreibt man 28 unter h, 1 unter o, 28 unter c.

Man sieht, dass auf diese Weise jede folgende Zeile aus der unmittelbar vorhergehenden abgeleitet wird. Wenn diese Zusammenstellung gemacht ist, so untersucht man, ob die gefundenen zusammengehörigen Werthe von c und h in Beziehnng auf die Grenzen von $\frac{c}{h}$ passend sind.

o	c c : h 0,978 0,958	h	o	c c : h 0,978 0,958	h
1	27	— 27	1	28	— 30
1	27	+ 28	1	28	— 31
1	27	— 29	1	29	— 27
1	27	— 30	1	29	— 28
1	27	— 31	1	29	— 29
1	28	— 27	1	29	+ 30
1	28	— 28	1	29	— 31
1	28	+ 29			

Als passend erweisen sich hiernach die Formeln $C^{27}H^{28}O$, $C^{28}H^{29}O$ und $C^{29}H^{30}O$. Die hieraus sich ergebenden procentischen Zusammensetzungen und Fehler sind folgende.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^{27}H^{28}O$	F.	$C^{28}H^{29}O$	F.	$C^{29}H^{30}O$	F.
C	+0,07	—0,20	82,02	81,82	—0,20	81,85	—0,07	82,08	+0,06
H	—0,01	—0,24	14,24	14,14	—0,10	14,15	—0,09	14,15	—0,09
O			3,74	4,04		3,90		3,77	
			100,00	100,00		100,00		100,00	

Man sieht, dass bei allen drei Formeln die Fehler zwischen den angenommenen Grenzen liegen und dass namentlich die Formel $C^{28}H^{29}O$ beträchtlich besser mit der Analyse übereinstimmt wie die Gmelin'sche Formel $C^{32}H^{33}O$.

Paragraph 6.

Formel des Ilixanthins $C^{2c}H^hO^o$.

Eine fernere Abkürzung unseres Verfahrens ergiebt sich aus der Annahme, dass irgend eine Atomzahl irgend einen Theiler besitzt, dass zum Beispiel die Atomzahl des Kohlenstoffs durch 2 theilbar ist. Ich wähle die Formel des Ilixanthins, um zu zeigen, wie man in einem solchen Falle zu rechnen hat. Gmelin's Handbuch giebt (Band 7, Seite 1412) folgende Zahlen.

			Moldenhauer.
34 C	204	50,75	50,39
22 H	22	5,47	5,64
22 O	176	43,78	43,97
$C^{34}H^{22}O^{22}$	402	100,00	100,00

Ich stelle nun die Aufgabe: Es sollen alle Formeln angegeben werden, welche mit der Analyse des Ilixanthins eben so gut oder besser übereinstimmen wie die Formel $C^{34}H^{22}O^{22}$ und in welchen die Atomzahl des Kohlenstoffs eine gerade und kleiner als 34 ist. Für die Formel $C^{34}H^{22}O^{22}$ ist der Kohlerstofffehler $= +0,36$, der Wasserstofffehler $= -0,17$. Nach Seite 13 ist der Kohlenstofffehler der schlimmere. Mit dem Kohlenstofffehler $+0,36$ gleich wahrscheinlich sind der Kohlenstofffehler $-0,42$, ferner die Wasserstofffehler $+0,05$ und $-0,45$. Es ist demnach

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	$= 50,39 + 0,36 = 50,75$;	$= 50,39 - 0,42 = 49,97$
Wasserstoff	$= 5,64 + 0,05 = 5,69$;	$= 5,64 - 0,45 = 5,19$
Sauerstoff	$= 44,84$;	$= 43,56$
	101,28	98,72

Der Annahme gemäss, dass die Atomzahl des Kohlenstoffs eine gerade sein soll, bezeichne ich die gesuchte Formel des Ilixanthins durch

$$C^{2c}H^hO^o \text{ oder durch } (2C)^cH^hO^o.$$

Da das System $c = 17$, $h = 22$, $o = 22$ schon bekannt ist, so wissen wir, dass wir die Zahlen c, h, o in eben dieser Reihenfolge zu bestimmen haben. Die Rechnung unterscheidet sich von der früheren nur dadurch, dass wir jede Procentzahl des Kohlenstoffs nicht mehr durch $C = 6$, sondern durch $2C = 12$ zu dividiren haben. Mithin ist

	höchstens	mindestens
$\frac{c}{h}$	$= \frac{50,75 : 12}{5,19 : 1} = 0,814,$	$= \frac{49,97 : 12}{5,69 : 1} = 0,731$
$\frac{c}{o}$	$= \frac{50,75 : 12}{43,56 : 8} = 0,777,$	$= \frac{49,97 : 12}{44,84 : 8} = 0,742$
$\frac{h}{o}$	$= \frac{5,69 : 1}{43,56 : 8} = 1,05,$	$= \frac{5,19 : 1}{44,84 : 8} = 0,925$

Die betreffenden Rechnungen lasse ich hier folgen.

Vorläufige Aufstellung.			Weitere Prüfung.		
c	h c : h 0,814 0,731	o c : o 0,777 0,742	c	h h : o 1,05 0,925	o
1	—		3	4	+ 4
2	—		6	8	+ 8
3	4	4	9	12	+12
4	5	—	10	13	+13
5	—		12	15	+16
6	8	8	12	16	+16
7	9	—	13	16	+17
8	10	—	13	17	+17
9	12	12	15	19	+20
10	13	13	15	20	+20
11	14 bis 15	—	16	20	+21
12	15 „ 16	16	16	21	+21
13	16 „ 17	17			
14	18 „ 19	—			
15	19 „ 20	20			
16	20 „ 21	21			

Als Resultat ergeben sich 12 Formeln, unter denen jedoch die fünf Formeln $C^6H^4O^4$, $C^{12}H^8O^8$, $C^{18}H^{12}O^{12}$, $C^{24}H^{16}O^{16}$, $C^{30}H^{20}O^{20}$ natürlich zu derselben procentischen Zusammensetzung führen. Die nach Abzug der vier letzten übrig bleibenden Formeln lasse ich nebst den betreffenden procentischen Zusammensetzungen und Fehlern hier folgen.

Fehlergrenzen.	Analyse.	$C^6H^4O^4$	F.	$C^{20}H^{13}O^{13}$	F.
C +0,36 —0,42	50,39	50,00	—0,39	50,63	+0,24
H +0,05 —0,45	5,64	5,56	—0,08	5,49	—0,15
O	43,97	44,44		43,88	
	100,00	100,00		100,00	

$C^{24}H^{15}O^{16}$	F.	$C^{26}H^{16}O^{17}$	F.	$C^{26}H^{17}O^{17}$	F
C 50,17	—0,22	50,65	+0,26	50,49	+0,10
H 5,23	—0,41	5,19	—0,45	5,50	—0,14
O 44,60		44,16		44,01	
100,00		100,00		100,00	

$C^{30}H^{19}O^{20}$	F.	$C^{32}H^{20}O^{21}$	F.	$C^{32}H^{21}O^{21}$	F.
C 50,14	—0,25	50,53	+0,14	50,39	0,00
H 5,29	—0,35	5,26	—0,38	5,51	—0,13
O 44,57		44,21		44,09	
100,00		100,00		99,99	

Den oben aus einander gesetzten Principien gemäss stehen mit Ausnahme von $C^{26}H^{16}O^{17}$ alle diese Formeln in besserem Einklang mit der Analyse wie die Gmelinsche Formel $C^{34}H^{22}O^{22}$.

Paragraph 7.

Formel des Cubebins $C^{30c}H^{h}O^{o}$.

Durch die Annahme, dass irgend eine Atomzahl einen gewissen Theiler besitzt, können bisweilen Aufgaben unserm gegenwärtigen Verfahren zugängig gemacht werden, die es wegen Beschränkung der Quotiententabelle auf die Zahlen von 1 bis 49 ohne jene Annahme nicht gewesen sein würden. Um dies nachzuweisen, wähle ich die Formel des Cubebins. Gmelins Handbuch giebt (Band 7, Seite 1198) über das Cubebin folgende Zahlen.

			Soubeiran und Capitaine.
34 C	204	68,00	66,91
16 H	16	5,33	5,68
10 O	80	26,67	27,41
$C^{34}H^{16}O^{10}$	300	100,00	100,00

Der Kohlenstofffehler ist = +1,09, der Wasserstofffehler = —0,35. Nach der Tabelle von Seite 13 ist der Kohlenstofffehler der schlimmere. Als gleich wahrscheinliche Fehler nehme ich an +1,09 und —0,67 für Kohlenstoff, +0,10 und —0,67 für Wasserstoff. Es ist demnach

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	= 66,91 + 1,09 = 68,00,	= 66,91 — 0,67 = 66,24
Wasserstoff	= 5,68 + 0,10 = 5,78,	= 5,68 — 0,67 = 5,01
Sauerstoff	= 28,75,	= 26,22
	102,53	97,47

Da nun die in Gmelins Handbuch vor dem Cubebin abgehandelten verwandten Körper Cubeben, Cubebencampher und Hydrochlorcubeben 30 Atome Kohlenstoff enthalten sollen, so frage ich, ob nicht für das Cubebin ebenfalls eine Formel mit 30 oder auch mit 60 Atomen Kohlenstoff sich aufstellen liesse. Ich bezeichne demgemäss die gesuchte Formel durch $C^{30c}H^{h}O^{o}$. Die Grössenfolge der drei gesuchten Zahlen ist offenbar c, o, h. Wir berechnen zunächst

	höchstens	mindestens
$\frac{c}{o}$	$= \frac{68{,}00 : 180}{26{,}22 : 8} = 0{,}116,$	$= \frac{66{,}24 : 180}{28{,}75 : 8} = 0{,}102.$
$\frac{c}{h}$	$= \frac{68{,}00 : 180}{5{,}01 : 1} = 0{,}0755,$	$= \frac{66{,}24 : 180}{5{,}78 : 1} = 0{,}0636.$

Wir erhalten folgende vorläufige Aufstellung.

c	o c : o 0,116 0,102	h c : h 0,0755 0,0636
1	9	14 bis 15
2	18 bis 19	27 „ 31

Hieraus ergeben sich 1. 2 + 2. 5 = 12 Systeme, die nun weiterer Prüfung zu unterwerfen sind. Da die beiden ersten Systeme c = 1, o = 9, h = 14 und c = 1, o = 9, h = 15 zu derselben procentischen Zusammensetzung führen wie die späteren Systeme c = 2, o = 18, h = 28 und c = 2, o = 18, h = 30, so werde ich jene beiden ersten Systeme unberücksichtigt lassen. Zur Prüfung der folgenden 10 Systeme will ich mich eines neuen, nämlich des zweiten auf Seite 5 genannten Verfahrens bedienen. Dieses empfiehlt sich besonders dann, wenn unter den verschiedenen Werthen für c und h häufig dieselben Zahlen vorkommen. Dieses zweite Verfahren hat ausserdem den Vorzug, dass es alle den Bedingungen der Aufgabe genügenden Systeme mit Sicherheit unmittelbar nachweist und somit die schliessliche Berechnung der Procentzahlen überflüssig macht.

Das Verfahren beruht auf folgender Betrachtung. Ich nehme an, man habe die einer gegebenen Formel entsprechende procentische Zusammensetzung berechnet. Es folgt zum Beispiel aus der Formel $C^{60}H^{27}O^{18}$ die procentische Zusammensetzung

60 C	360	67,80
27 H	27	5,08
18 O	144	27,12
$C^{60}H^{27}O^{18}$	531	100,00

Hier ist $\frac{531}{360} = \frac{100}{67{,}80}$ oder, wenn ich das Atomgewicht 531 durch G bezeichne,

$$G = \frac{100 \, . \, 360}{67{,}80}.$$

Es lässt sich demnach aus dem Atomgewicht eines Bestandtheils einer Verbindung einerseits und aus dem Procentgehalt der Verbindung an demselben Bestandtheil andererseits das Atomgewicht der ganzen Verbindung berechnen. Wenn also das Atomgewicht des in Cubebin enthaltenen Kohlenstoffs $= 360$ ist, der Procentgehalt des Cubebins an Kohlenstoff aber seinen grössten zulässigen Werth 68,00 hat, so findet man das Atomgewicht G des Cubebins zu $\frac{36000}{68,00} = 529^7/_{17}$. Eben so findet man, dass dem Atomgewicht des Kohlenstoffs 360 und dem kleinsten zulässigen Werth der Procentzahl des Kohlenstoffs, nämlich 66,24, das Atomgewicht $G = \frac{36000}{66,24} = 603^{179}/_{207}$ entspricht. Wenn ich nun mit G_k den kleinsten und mit G_g den grössten Werth bezeichne, welchen das Atomgewicht des Cubebins annehmen kann, sobald das Atomgewicht des darin enthaltenen Kohlenstoffs $= 360$ ist, so hat man $G_k = 529^7/_{17}$ und $G_g = 603^{179}/_{207}$. Da aber das Atomgewicht des Cubebins, wenn man mit Gmelin die Atomgewichte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff für ganze Zahlen hält, nothwendig ebenfalls eine ganze Zahl sein muss, so folgt $G_k = 530$, $G_g = 603$. Hieraus ergiebt sich, dass jede Formel des Cubebins $C^{30c}H^hO^o$, in welcher $c = 2$ ist, den über den Kohlenstoffgehalt des Cubebins festgestellten Bedingungen nur dann genügt, wenn das aus der Formel abgeleitete Atomgewicht zwischen denselben Grenzen wie 530 und 603 liegt.

Die über das Atomgewicht des Cubebins aus dessen Procentgehalt an Wasserstoff abzuleitenden analogen Schlüsse sind folgende. Ist $h = 1$, so ist $G_k = \frac{100}{5,78} = 17^{87}/_{289}$, $G_g = \frac{100}{5,01} = 19^{481}/_{501}$. Ist $h = 27$, so ist $G_k = 17^{87}/_{289} \times 27 = 467^{37}/_{289}$, $G_g = 19^{481}/_{501} \times 27 = 538^{462}/_{501}$. Ist $h = 28$, so ist

$$G_k = 467^{37}/_{289} + 17^{87}/_{289} = 484^{124}/_{289}$$
$$G_g = 538^{462}/_{501} + 19^{481}/_{501} = 558^{442}/_{501}.$$

Durch Fortführung dieser Rechnung erhält man die in der gleich folgenden Tabelle unter h, G_k und G_g verzeichneten Werthe.

Um nun diese Resultate zu benutzen, stellt man die sämmtlichen zu prüfenden Systeme von Werthen für c, o, h zusammen und schreibt in einer vierten Spalte unter G den Werth des aus jedem System abgeleiteten Atomgewichts. Man prüft zuerst in Beziehung auf $c = 2$. In der ersten Zeile findet man $c = 2$, $G = 531$, welche Zahl zwischen denselben Grenzen wie 530 und 603 liegt. Um dies anzudeuten, setzt

man hinter die 2 ein Pluszeichen. Auch hinter jede folgende unter c stehende 2 ist ein Pluszeichen zu setzen, da alle entsprechenden Atomgewichte zwischen den richtigen Grenzen liegen. Nunmehr prüft man die Systeme, in welchen h = 27 ist. In der ersten Zeile ist G = 531, welche Zahl zwischen den Grenzen 468 und 538 liegt. In der sechsten Zeile dagegen ist G = 539 und diese Zahl liegt nicht mehr zwichen den eben genannten Grenzen. Man setzt deshalb in dieser Zeile sowohl hinter h = 27 als auch hinter G = 539 ein Minuszeichen. In entsprechender Art fährt man fort und erhält folgende Tabelle.

c	o	h	G
2 +	18	27 +	531
2 +	18	28 +	532
2 +	18	29 +	533
2 +	18	30 +	534
2 +	18	31 —	535 —
2 +	19	27 —	539 —
2 +	19	28 +	540
2 +	19	29 +	541
2 +	19	30 +	542
2 +	19	31 +	543

c	G_k	G_g
2	$\frac{36000}{68,00}$	$\frac{36000}{66,24}$
2	$529\,{}^{7}/_{17}$	$543\,{}^{99}/_{207}$

h	G_k	G_g
1	$\frac{100}{5,78}$	$\frac{100}{5,01}$
1	$17\,{}^{87}/_{289}$	$19\,{}^{481}/_{501}$
27	$467\,{}^{37}/_{289}$	$538\,{}^{462}/_{501}$
28	$484\,{}^{124}/_{289}$	$558\,{}^{442}/_{501}$
29	$501\,{}^{211}/_{289}$	$578\,{}^{422}/_{501}$
30	$519\,{}^{9}/_{289}$	$598\,{}^{402}/_{501}$
31	537	618

In dieser Tabelle stimmen nun alle diejenigen Systeme mit den Anforderungen der Aufgabe überein, bei welchen hinter dem Atomgewicht G kein Minuszeichen steht. Denn eine Prüfung in Beziehung auf den Sauerstoff, welcher aus dem Verluste berechnet wird, ist nicht nothwendig.

Es ergeben sich also zwei Formeln für das Cubebin, in welchen die Atomzahl des Kohlenstoffs = 30, und ausserdem noch acht Formeln, worin die Atomzahl des Kohlenstoffs = 60 ist. Ich lasse diejenigen procentischen Zusammensetzungen hier folgen, welche nothwendig sind, um die Richtigkeit des gefundenen Resultats zu bestätigen.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^{60}H^{27}O^{18}$	F.
C	+ 1,09	— 0,67	66,91	67,80	+ 0,89
H	+ 0,10	— 0,67	5,68	5,08	— 0,60
O			27,41	27,12	
			100,00	100,00.	

	$C^{60}H^{30}O^{18}$	F.	$C^{60}H^{28}O^{19}$	F.	$C^{60}H^{31}O^{19}$	F.
C	67,42	+ 0,51	66,67	— 0,24	66,30	— 0,61
H	5,62	— 0,06	5,19	— 0,49	5,71	+ 0,03
O	26,97		28,15		27,99	
	100,01		100,01		100,00	

Wenn nämlich die Formeln $C^{60}H^{27}O^{18}$ und $C^{60}H^{30}O^{18}$ passend sind, so müssen auch die zwischenliegenden Formeln $C^{60}H^{28}O^{18}$ und $C^{60}H^{29}O^{18}$ passend sein; wenn die Formeln $C^{60}H^{28}O^{19}$ und $C^{60}H^{31}O^{19}$ passend sind, so müssen auch die zwischenliegenden Formeln $C^{60}H^{29}O^{19}$ und $C^{60}H^{30}O^{19}$ passend sein.

Es bietet sich mir hier eine Gelegenheit dar, um auf einen Umstand hinzuweisen, der im allgemeinen nicht häufig vorkommen wird. Wir haben die Formel $C^{60}H^{27}O^{19}$ als nicht passend gefunden. Berechnet man aber die entsprechende procentische Zusammensetzung, so ergiebt sich:

	$C^{60}H^{27}O^{19}$	F.
Kohlenstoff	66,79	— 0,12
Wasserstoff	5,01	— 0,67
Sauerstoff	28,20	
	100,00	

Hiernach ist also die Formel $C^{60}H^{27}O^{19}$ doch passend. Dieser Widerspruch wird hervorgebracht durch die Abkürzung der Decimalbrüche. Berechnet man nämlich den Wasserstoffgehalt mit drei Decimalstellen, so findet man 5,009 und der entsprechende Fehler ist = 5,009 — 5,68 = 0,671. Dieser Fehler liegt aber nicht mehr zwischen den angenommenen Grenzen, und die Formel $C^{60}H^{27}O^{19}$ ist genau genommen eine nicht passende.

Will man die ganze Rechnung so anlegen, dass auch solche nur scheinbar passende Formeln gefunden werden, so muss man die grössten und kleinsten zulässigen Werthe für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff demgemäss feststellen. Die für das Cubebin auf Seite 26 angenommenen Werthe würden danach in die folgenden abzuändern sein.

Kohlenstoff	höchstens = 68,005,	mindestens = 66,235
Wasserstoff	„ = 5,785,	„ = 5,005
Sauerstoff	„ = 28,765,	„ = 26,205
	102,555,	97,445.

Paragraph 8.

Formel des Hydrochrysammids $C^{2c}N^{n}H^{h}O^{o}$.

Ich wende mich zu der Ableitung der Formel von Körpern, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen, bei deren Analyse also Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff direct bestimmt werden, während man die Menge des Sauerstoffs nur aus dem Verluste schliesst.

Als Beispiel wähle ich die Formel des Hydrochrysammids. Gmelin's Handbuch giebt über diesen Körper (Band 6, Seite 11) folgende Zahlen.

			Schunck
14 C	84	50,60	50,64
2 N	28	16,87	15,32
6 H	6	3,61	3,52
6 O	48	28,92	30,52
$C^{14}N^{2}H^{6}O^{6}$	166	100,00	100,00.

Hierin beträgt der Kohlenstofffehler — 0,04, der Stickstofffehler + 1,55, der Wasserstofffehler + 0,09. Nun hat aber Schunck, welchem wir die Analyse des Hydrochrysammids verdanken, nach Gmelin (Band 6, Seite 7) eine Analyse des Chrysamminamids gemacht, bei welcher der Kohlenstofffehler = + 1,32 ist. Ich darf deshalb (siehe oben Seite 14) bei der Berechnung der Formel des Hydrochrysammids als Fehlergrenzen + 1,32 und — 0,68 für Kohlenstoff, + 4,03 und — 0,54 für Stickstoff, + 0,10 und — 2,81 für Wasserstoff annehmen. Es ist demzufolge

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	= 50,64 + 1,32 = 51,96,	= 50,64 — 0,68 = 49,96
Stickstoff	= 15,32 + 4,03 = 19,35,	= 15,32 — 0,54 = 14,78
Wasserstoff	= 3,52 + 0,10 = 3,62,	= 3,52 — 2,81 = 0,71
Sauerstoff	= 34,55,	= 25,07
	109,48,	90,52.

Ich stelle nun die Aufgabe, alle für das Hydrochrysammid möglichen Formeln anzugeben, bei denen die Fehler zwischen den bezeichneten Grenzen liegen, bei denen die Atomzahl des Kohlenstoffs eine gerade ist und in welchen keine Atomzahl grösser ist als in der Formel $C^{14}N^{2}H^{6}O^{6}$.

Das Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe ist dem früheren ganz analog. Ich bezeichne die gesuchte Formel durch $C^{2c}N^{n}H^{h}O^{o}$. Die Grössenfolge der Atomzahlen ist n, h, o, c. Man berechnet zunächst die folgenden Quotienten.

	höchstens	mindestens
$\frac{n}{h}$	$= \frac{19,35 : 14}{0,71 : 1} = 1,95;$	$= \frac{14,78 : 14}{3,62 : 1} = 0,291$
$\frac{n}{o}$	$= \frac{19,35 : 14}{25,07 : 8} = 0,442;$	$= \frac{14,78 : 14}{34,55 : 8} = 0,244$
$\frac{n}{c}$	$= \frac{19,35 : 14}{49,96 : 12} = 0,332;$	$= \frac{14,78 : 14}{51,96 : 12} = 0,243.$

Man überschreibt 4 Spalten bezüglich mit n, h, o, c. Man schreibt unter h die Grenzen von $\frac{n}{h}$, unter o die Grenzen von $\frac{n}{o}$, unter c die Grenzen von $\frac{n}{c}$. Man verfährt wie früher und erhält folgende vorläufige Aufstellung:

n	h n : h 1,95 0,291	o n : o 0,442 0,244	c n : c 0,332 0,243
1	1 bis 3	3 bis 4	4
2	2 „ 6	5 „ 6	7

Die Quotiententabelle ergiebt für n = 2 eigentlich o = 5 bis 8, c = 7 bis 8. Der Bedingung gemäss, dass in den aufzustellenden Formeln keine Atomzahl grösser sein soll als in der Formel $C^{14}N^{2}H^{6}O^{6}$, musste jedoch o = 5 bis 6, c = 7 gesetzt werden.

Zur weiteren Prüfung der gefundenen 3 . 2 . 1 + 5 . 2 . 1 = 16 Systeme können wir entweder die erste oder die zweite der im Obigen beschriebenen Methoden anwenden. Während bei Körpern, die aus drei Bestandtheilen zusammengesetzt sind, meistentheils die erste Methode die wenigste Rechnung erfordert, wird für Körper, bei denen die Anzahl der Bestandtheile grösser als 3 ist, bei weitem häufiger die zweite Prüfungsmethode vorzuziehen sein. Der Vollständigkeit halber möchte ich indessen nicht unterlassen zu zeigen, auf welche Art die erste Prüfungsmethode bei Körpern, die aus mehr als 3 Bestandtheilen zusammengesetzt sind, in Ausführung zu bringen ist. Ich will deshalb beim Hydrochrysammid die Prüfung auf beide Weisen vollziehen.

Nach der ersten Methode berechnet man zunächst noch die Quotienten

	höchstens	mindestens
$\frac{h}{o}$	$= \frac{3{,}62 : 1}{25{,}07 : 8} = 1{,}16;$	$= \frac{0{,}71 : 1}{34{,}55 : 8} = 0{,}164$
$\frac{o}{c}$	$= \frac{34{,}55 : 8}{49{,}96 : 12} = 1{,}04;$	$= \frac{25{,}07 : 8}{51{,}96 : 12} = 0{,}723$
$\frac{h}{c}$	$= \frac{3{,}62 : 1}{49{,}96 : 12} = 0{,}870;$	$= \frac{0{,}71 : 1}{51{,}96 : 12} = 0{,}163.$

Weiter überschreibt man wieder vier Spalten mit n, h, o, c und überträgt aus der vorläufigen Aufstellung in die neue Tabelle alle bis jetzt stimmenden Systeme von Werthen für n, h, o, c, deren Anzahl 16 ist. Man schreibt unter den Raum zwischen h und o die beiden Grenzen von $\frac{h}{o}$ und untersucht, ob die zusammengehörigen Werthe von h und o in Beziehung auf $\frac{h}{o}$ passend sind. Das System h = 1, o = 3 giebt $\frac{h}{o} = 0{,}333$, und dieser Werth liegt zwischen denselben Grenzen wie 1,16 und 0,164; wir setzen, um dies anzudeuten, vor die 3 ein Pluszeichen.

Das erste System, welches in Beziehung auf $\frac{h}{o}$ sich als nicht passend erweist, ist h = 6, o = 5. Beim Rechnen mit der Feder kann man in diesem Falle, so wie in allen ähnlichen, die ganze Zeile durchstreichen. Da dies beim Druck sich nicht gut thun lässt, so ist nicht bloss vor die unter o stehende 5, sondern auch vor und hinter die unter c in derselben Zeile stehende 7 ein Minuszeichen gesetzt worden.

Nachdem alle Systeme in Beziehung auf $\frac{h}{o}$ geprüft sind, schreibt man unterhalb des Raumes zwischen o und c die Grenzen von $\frac{o}{c}$ und untersucht alle noch nicht durchstrichenen oder mit Minuszeichen versehenen Systeme, ob sie in Beziehung auf $\frac{o}{c}$ passend sind. Das erste System o = 3, c = 4 ist passend, und wir setzen deshalb vor die 4 ein Pluszeichen. Im Falle des Nichtpassens setzen wir vor und hinter die betreffende unter c stehende Zahl ein Minuszeichen.

Endlich schreiben wir rechts unterhalb c die beiden Grenzen von $\frac{h}{c}$ und untersuchen die noch übrig gebliebenen Systeme, ob sie auch in Beziehung auf diesen Quotienten passend sind. Das erste System h = 1,

c = 4, giebt $\frac{h}{c}$ = 0,250, welcher Werth zwischen denselben Grenzen wie 0,870 und 0,163 liegt. Um dies anzudeuten, setzen wir hinter die 4 ein Pluszeichen. Es erweisen sich alle Systeme als passend.

n	h	o	c	n	h	o	c
	h : o 1,16 0,164	o : c 1,04 0,723	h : c 0,870 0,168		h : o 1,16 0,164	o : c 1,04 0,723	h : c 0,870 0,163
1	1	+ 3	+ 4 +	2	3	+ 5	— 7 —
1	1	+ 4	+ 4 +	2	3	+ 6	+ 7 +
1	2	+ 3	+ 4 +	2	4	+ 5	— 7 —
1	2	+ 4	+ 4 +	2	4	+ 6	+ 7 +
1	3	+ 3	+ 4 +	2	5	+ 5	— 7 —
1	3	+ 4	+ 4 +	2	5	+ 6	+ 7 +
2	2	+ 5	— 7 —	2	6	— 5	— 7 —
2	2	+ 6	+ 7 +	2	6	+ 6	+ 7 +

Ausser der Gmelin'schen haben wir bis jetzt noch 10 passende Formeln gefunden. Bei der Umrechnung in Procente bleiben von diesen nur die vier folgenden übrig.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^{14}N^{2}H^{2}O^{6}$	F.
C	+ 1,32	— 0,68	50,64	51,85	+ 1,21
N	+ 4,03	— 0,54	15,32	17,28	+ 1,96
H	+ 0,10	— 2,81	3,52	1,23	— 2,29
O			30,52	29,63	
			100,00	99,99	

	$C^{14}N^{2}H^{3}O^{6}$	F.	$C^{14}N^{2}H^{4}O^{6}$	F.	$C^{14}N^{2}H^{5}O^{6}$	F.
C	51,53	+ 0,89	51,22	+ 0,58	50,91	+ 0,27
N	17,18	+ 1,86	17,07	+ 1,75	16,97	+ 1,65
H	1,84	— 1,68	2,43	— 1,09	3,03	— 0,49
O	29,45		29,27		29,09	
	100,00		99,99		100,00	

Man kann hier beobachten, wie regelmässig die verschiedenen Fehler sich ändern, wenn die Aenderung der Formel eine regelmässige ist.

Nach den Zahlen von Seite 13 muss die Formel $C^{14}N^{2}H^{5}O^{6}$ als besser mit der Analyse übereinstimmend betrachtet werden wie die Gmelin'sche Formel $C^{14}N^{2}H^{6}O^{6}$, in welcher der Wasserstofffehler + 0,09 beträgt.

Ich gehe nun über zur Prüfung der 16 für das Hydrochrysammid vorläufig aufgestellten Formeln nach der zweiten Methode. Ich gebe nur die darauf bezügliche Rechnung, da ich meine, dass eine Erläuterung nicht nothwendig sein wird.

n	h	o	c	G
1 +	1 +	3	4 —	87 —
1 —	1	4	4	95 —
1 +	2 +	3	4 —	88 —
1 —	2	4	4	96 —
1 +	3 +	3	4 —	89 —
1 —	3	4	4	97 —
2 +	2 +	5	7 —	154 —
2 +	2 +	6	7 +	162
2 +	3 +	5	7 —	155 —
2 +	3 +	6	7 +	163
2 +	4 +	5	7 —	156 —
2 +	4 +	6	7 +	164
2 +	5 +	5	7 —	157 —
2 +	5 +	6	7 +	165
2 +	6 —	5	7	158 —
2 +	6 +	6	7 +	166

n	G_k	G_g
1	$\frac{1400}{19,35}$	$\frac{1400}{14,78}$
1	$72\frac{136}{387}$	$94\frac{534}{739}$
2	145	189
h	**G_k**	**G_g**
1	$\frac{100}{3,62}$	$\frac{100}{0,71}$
1	$27\frac{113}{181}$	$140\frac{60}{71}$
2	$55\frac{45}{181}$	$281\frac{49}{71}$
3	$82\frac{158}{181}$	$422\frac{38}{71}$
4	$110\frac{90}{181}$	$563\frac{27}{71}$
5	$138\frac{22}{181}$	$704\frac{16}{71}$
6	166	845
c	**G_k**	**G_g**
1	$\frac{1200}{51,96}$	$\frac{1200}{49,96}$
1	$23\frac{41}{433}$	$24\frac{24}{1249}$
4	93	96
7	162	168

Als passend ergeben sich diejenigen Systeme, bei welchen hinter G kein Minuszeichen steht, und dies sind dieselben, welche schon oben als passend nachgewiesen worden sind.

Paragraph 9.

Formel des leinölsauren Kalks $C^{2c}H^{h}O^{o},(CaO)^{cao}$ und der Leinölsäure $C^{2c}H^{h+1}O^{o+1}$.

Wenn die Analysen des Hydrats und eines Metallsalzes von einer Säure gegeben sind und es sollen für diese beiden Körper Formeln abgeleitet werden, die mit einander in Einklang stehen, so sucht man zuerst die Formel desjenigen Körpers, bei welchem die Anzahl ber Bestand-

theile die grösste ist, zuerst also die Formel des Salzes. Nachdem sich für diese eine oder mehrere Möglichkeiten ergeben haben, berechnet man die entsprechenden Formeln des Hydrats. Als Beispiel wähle ich die Leinölsäure und den leinölsauren Kalk. Ueber den letzteren Körper, welchen wir also zuerst zu betrachten haben, giebt Gmelin's Handbuch (Band 7, Seite 1230) folgende Zahlen.

			Oudemanns.
32 C	192	70,85	70,04
27 H	27	9,96	10,21
3 O	24	8,85	10,03
Ca O	28	10,34	9,72
$C^{32}H^{27}CaO^{4}$	271	100,00	100,00

Der Kohlenstofffehler beträgt +0,81, der Wasserstofffehler — 0,25, der Kalkfehler +0,62. Der Kohlenstofffehler liegt zwischen Spalte 4 und 5, der Wasserstofffehler in Spalte 14 der Tabelle von Seite 13. Ich will die Fehler der Spalte 5 meiner Rechnung zu Grunde legen. Es versteht sich also, dass unter den zu findenden Formeln die Gmelin'sche gar nicht enthalten sein kann. Was den Kalkfehler betrifft, so will ich, da ich über die Grösse von Kalkfehlern kein Urtheil besitze, als Grenzen +0,62 und — 0,62 annehmen. Es ist demnach

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	= 70,04 + 0,74 = 70,78;	= 70,04 — 0,56 = 69,48
Wasserstoff	= 10,21 + 0,10 = 10,31;	= 10,21 — 0,66 = 9,55
Kalk	= 9,72 + 0,62 = 10,34;	= 9,72 — 0,62 = 9,10
Sauerstoff	= 11,87;	= 8,70
	103,30	96,70

Die gesuchte Formel bezeichne ich allgemein durch $C^{2c}H^{h}O^{o}, (CaO)^{cao}$. Die Grössenfolge der Zahlen ist cao, o, c, h. Die Atomzahl cao des Kalks soll nicht grösser als 1 sein. Wir erhalten folgende vorläufige Aufstellung.

	höchstens	mindestens
$\frac{cao}{o}$	$= \frac{10,34 : 28}{8,57 : 8} = 0,345;$	$= \frac{9,10 : 28}{11,87 : 8} = 0,219$
$\frac{cao}{c}$	$= \frac{10,34 : 28}{69,48 : 12} = 0,0637;$	$= \frac{9,10 : 28}{70,78 : 12} = 0,0551$
$\frac{cao}{h}$	$= \frac{10,34 : 28}{9,55 : 1} = 0,0386;$	$= \frac{9,10 : 28}{10,31 : 1} = 0,0315$

Zur weiteren Prüfung der hieraus hervorgehenden 2 . 3 . 6 = 36 Formeln wende ich das zweite, auf der Betrachtung der Atomgewichte beruhende Verfahren an.

cao	o	c	h	G
1 —	3	16	26	270 —
1 +	3	16 —	27	271 —
1 +	3	16 +	28 +	272
1 +	3	16 +	29 —	273 —
1 +	3	16 +	30 —	274 —
1 +	3	16 +	31 —	275 —
1 +	3	17 —	26	282 —
1 +	3	17 —	27	283 —
1 +	3	17 —	28	284 —
1 +	3	17 —	29	285 —
1 +	3	17 —	30	286 —
1 +	3	17 —	31	287 —
1 +	3	18 —	26	294 —
1 +	3	18 —	27	295 —
1 +	3	18 —	28	296 —
1 +	3	18 —	29	297 —
1 +	3	18 —	30	298 —
1 +	3	18 —	31	299 —
1 +	4	16 —	26	278 —
1 +	4	16 —	27	279 —
1 +	4	16 —	28	280 —
1 +	4	16 —	29	281 —
1 +	4	16 —	30	282 —
1 +	4	16 —	31	283 —
1 +	4	17 +	26 —	290 —
1 +	4	17 +	27 —	291 —
1 +	4	17 +	28 +	292
1 +	4	17 +	29 +	293
1 +	4	17 —	30	294 —
1 +	4	17 —	31	295 —
1 +	4	18 —	26	302 —
1 +	4	18 —	27	303 —
1 +	4	18 —	28	304 —
1 +	4	18 —	29	305 —
1 +	4	18 +	30 +	306
1 +	4	18 +	31 +	307

cao	G_k	G_g
1	$\frac{2800}{10,34}$	$\frac{2800}{9,10}$
1	$270^{410}/_{517}$	$307^{9}/_{13}$

c	G_k	G_g
1	$\frac{1200}{70,78}$	$\frac{1200}{69,48}$
1	$16^{3376}/_{3539}$	$17^{471}/_{1737}$
16	$271^{931}/_{3539}$	$276^{588}/_{1737}$
17	$288^{768}/_{3539}$	$293^{1059}/_{1737}$
18	$305^{605}/_{3539}$	$310^{1530}/_{1737}$

h	G_k	G_g
1	$\frac{100}{10,31}$	$\frac{100}{9,55}$
1	$9^{721}/_{1031}$	$10^{90}/_{191}$
26	$252^{188}/_{1031}$	$272^{48}/_{191}$
27	$261^{909}/_{1031}$	$282^{138}/_{191}$
28	$271^{599}/_{1031}$	$293^{37}/_{191}$
29	$281^{289}/_{1031}$	$303^{127}/_{191}$
30	$290^{1010}/_{1031}$	$314^{26}/_{191}$
31	$300^{700}/_{1031}$	$324^{116}/_{191}$

Es ergeben sich für den leinölsauren Kalk fünf Formeln, welche natürlich alle mit der Analyse besser übereinstimmen müssen wie die Gmelin'sche Formel. Aus jeder Formel des leinölsauren Kalks leitet sich durch Ersetzung von Ca durch H eine Formel der Leinölsäure ab. Um nun diese fünf Systeme von je zwei sich gegenseitig bedingenden Formeln systematisch gegen einander abzuwägen, meine ich folgendermaassen verfahren zu müssen. Nachdem sämmtliche Procentzahlen nebst den entsprechenden Fehlern berechnet sind, schreibe ich zu jedem Fehler

die ihm nach der Tabelle von Seite 13 zukommende Nummer. Ich betrachte dann dasjenige System als das beste, in welchem der schlimmste Fehler möglichst wenig schlimm ist, oder in welchem die kleinste vorkommende Fehlernummer möglichst gross ist. Da die Fehlertabelle von Seite 13 sich über den Kalk nicht erstreckt, so mache ich der Einfachheit wegen die Annahme, dass der Kalkfehler 24 gleich 0, der Kalkfehler 5 gleich $\pm$ 0,62 ist und dass sämmtliche Kalkfehler eine arithmetische Reihe bilden. Wenn irgend ein Fehler in der Tabelle nicht vorkommt, so ertheile ich ihm diejenige Nummer, welche zwischen den beiden angrenzenden Spalten in der Mitte liegt. So erhält zum Beispiel der Kohlenstofffehler + 0,55, welcher zwischen den Spalten 7 und 8 liegt, die Nummer $7^1/_2$. Von der auf diese Weise entstehenden Zusammenstellung will ich hier nur denjenigen Theil geben, welcher sich auf die beiden besten Systeme bezieht.

Formeln des leinölsauren Kalks.

	Oudemanns	$C^{32}H^{28}O^3,CaO$	F.	No.	$C^{36}H^{30}O^4,CaO$	F.	No.
C	70,04	70,59	+ 0,55	$7^1/_2$	70,59	+ 0,55	$7^1/_2$
H	10,21	10,29	+ 0,08	$6^1/_2$	9,80	— 0,41	$8^1/_2$
O	10,03	8,82			10,46		
CaO	9,72	10,29	+ 0,57	$6^1/_2$	9,15	— 0,57	$6^1/_2$
	100,00	99,99			100,00		

Entsprechende Formeln der Leinölsäure.

	Oudemanns	$C^{32}H^{29}O^4$	F.	No.	$C^{36}H^{31}O^5$	F.	No
C	75,87	75,89	+ 0,02	20	75,26	— 0,61	$4^1/_2$
H	11,44	11,46	+ 0,02	10	10,80	— 0,64	$5^1/_2$
O	12,69	12,65			13,94		
	100,00	100,00			100,00		

Die sich gegenseitig bedingenden Formeln $C^{32}H^{28}O^3,CaO$ für den leinölsauren Kalk und $C^{32}H^{29}O^4$ für die Leinölsäure erweisen sich hiernach als die besten.

Paragraph 10.

Formel des Proteins $C^{2c}H^hN^nO^o$.

Einestheils um zu zeigen, wie man zu verfahren hat, wenn man, ohne die Analyse einer Verbindung zu kennen, aus einer Formel dieser Verbindung eine andere möglicherweise eben so wahrscheinliche ableiten will, und anderntheils auch, um nachzuweisen, wie enorm gross unter Umständen die Unsicherheit einer Formel mit grösseren Atomzahlen sein kann, stelle ich mir noch folgende Aufgabe.

In **Gmelin's** Handbuch (Band 4, Seite 4) ist für das Protein die Formel $C^{40}H^{31}N^5O^{12}$ mitgetheilt. Das Heft von Gmelin's Handbuch, in welchem die Proteinverbindungen besprochen werden, ist noch nicht erschienen. Die Analyse, welche zur Aufstellung jener Formel geführt hat, liegt mir deshalb nicht vor. Ich frage nun: in welchem Grade muss ich, der ich nichts anderes als die Formel $C^{40}H^{31}N^5O^{12}$ kenne, diese Formel für bindend halten? oder mit anderen Worten, ich stelle die Aufgabe: Wie viel Formeln für das Protein existiren, die ich von meinem Standpunkt aus für eben so wahrscheinlich wie jene Formel halten muss?

Ich meine zu wissen, dass die Analyse des Proteins von Mulder ausgeführt ist. Aus Gmelin (Band 6, Seite 7) ersehe ich, dass Mulder eine Analyse des Chrysamminamids gemacht hat, in welcher der Kohlenstofffehler + 0,72 Procent beträgt. Es ist möglich, dass auch bei der Analyse des Proteins alle mit dem genannten gleich wahrscheinlichen Fehler vorgekommen sind. Als gleich wahrscheinliche Fehler ergiebt die Tabelle von Seite 13 für Kohlenstoff + 0,72 und — 0,55, für Wasserstoff + 0,09 und — 0,59, für Stickstoff + 1,59 und — 0,42. Die Formel $C^{40}H^{31}N^5O^{12}$ ergiebt die procentische Zusammensetzung

Kohlenstoff	54,92
Wasserstoff	7,09
Stickstoff	16,02
Sauerstoff	21,97
	100,00

Aus der Gleichung B — A = F (siehe oben Seite 12) folgt A = B — F. Wenn also der aus einer Formel berechnete Kohlenstoffgehalt B = 54,92 ist, so kann der durch die Analyse gefundene Kohlenstoffgehalt A = 54,92 — — 0,55 = 55,47 gewesen sein. Ist A = 55,47, so darf der aus einer anderen Formel berechnete Kohlenstoffgehalt höchstens

$$55{,}47 + 0{,}72 = 56{,}19$$

betragen. Durch analoge Schlüsse findet man für die neu zu berechnenden Formeln die folgenden grössten und kleinsten Werthe, sobald man bedenkt, dass

$$0{,}72 + 0{,}55 = 1{,}27;\ 0{,}09 + 0{,}59 = 0{,}68;\ 1{,}59 + 0{,}42 = 2{,}01$$

ist.

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	= 54,92 + 1,27 = 56,19,	= 54,92 — 1,27 = 53,65
Wasserstoff	= 7,09 + 0,68 = 7,77,	= 7,09 — 0,68 = 6,41
Stickstoff	= 16,02 + 2,01 = 18,03,	= 16,02 — 2,01 = 14,01
Sauerstoff	. = 25,93,	= 18,01
	107,92	92,08

Ich stelle noch die Bedingung, dass die Atomzahl des Kohlenstoffs eine gerade und dass die Atomzahl des Sauerstoffs höchstens = 5 sein soll. Die Grössenfolge der Zahlen ist n, o, c, h. Ich berechne zunächst

	höchstens	mindestens
$\frac{n}{o}$	$= \frac{18,03 : 14}{18,01 : 8} = 0,573,$	$= \frac{14,01 : 14}{25,93 : 8} = 0,308$
$\frac{n}{c}$	$= \frac{18,03 : 14}{53,65 : 12} = 0,289,$	$= \frac{14,01 : 14}{56,19 : 12} = 0,213$
$\frac{n}{h}$	$= \frac{18,03 : 14}{6,41 : 1} = 0,201,$	$= \frac{14,01 : 14}{7,77 : 1} = 0,128$

Aus diesen Werthen ergiebt sich folgende vorläufige Aufstellung.

n	o n : o 0,573 0,308	c n : c 0,289 0,213	h n : h 0,201 0,128	Anzahl der Combinationen.
1	2 bis 3	4	5 bis 7	2 . 1 . 3 = 6
2	4 „ 6	7 bis 9	10 „ 15	3 . 3 . 6 = 54
3	6 „ 9	11 „ 14	15 „ 23	4 . 4 . 9 = 144
4	7 „ 13	14 „ 18	20 „ 31	7 . 5 . 12 = 420
5	9 „ 16	18 „ 23	25 „ 39	8 . 6 . 15 = 720
		Anzahl der sämmtlichen Combinationen		1344

Man sieht, dass bis hierher 1344 passende Formeln für das Protein sich ergeben. Ich habe mich davon überzeugt, dass von jenen 1344 Formeln ungefähr der zehnte Theil bei weiterer Prüfung sich als passend erweist, und es würde eine etwas starke Zumuthung sein, wenn man von mir verlangen wollte, dass ich von den übrig bleibenden 134 Formeln gerade eine als absolut richtig anerkennen sollte. Es ist aber nicht zu vergessen, dass sehr zahlreiche Chemiker, alle nämlich, denen gleich mir nur die Formel des Proteins $C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}$, nicht aber dessen durch die Analyse gefundene procentische Zusammensetzung vorliegt, mit mir in ganz gleicher Lage sich befinden.

Paragraph 11.

Formel von Will's Senföl $C^{2c}N^{n}H^{h}S^{s}O^{o}$.

Als Beispiel für die Berechnung der Formel einer aus fünf Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindung, von denen einer nur aus dem Verluste bestimmt ist, wähle ich Will's Senföl. Gmelins Handbuch giebt (Band 5, Seite 217) über diesen Körper folgende Zahlen.

			Will.
28 C	168	50,76	50,35
3 N	42	12,69	12,30
25 H	25	7,55	7,88
4 S	64	19,33	20,50
4 O	32	9,67	8,97
$C^{28}N^{3}H^{25}S^{4}O^{4}$	331	100,00	100,00

Der Kohlenstofffehler + 0,41 ist der schlimmste. Da dieser Fehler in der Tabelle von Seite 13 nicht vorkommt und da es nicht unbillig erscheinen kann, wenn man bei einer Analyse einen noch etwas grösseren Fehler für möglich hält, als der betreffende Chemiker selbst gemacht zu haben zugiebt, so werde ich meiner Berechnung den nächst schlimmeren Kohlenstofffehler + 0,67 zu Grunde legen. Hiermit sind gleich wahrscheinlich — 0,49 für Kohlenstoff, + 0,06 und — 0,52 für Wasserstoff, + 1,54 und — 0,30 für Stickstoff, + 0,59 und — 2,95 für Schwefel. Demnach ist

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	= 50,35 + 0,67 = 51,02,	= 50,35 — 0,49 = 49,86
Stickstoff	= 12,30 + 1,54 = 13,84,	= 12,30 — 0,30 = 12,00
Wasserstoff	= 7,88 + 0,06 = 7,94,	= 7,88 — 0,52 = 7,36
Schwefel	= 20,50 + 0,59 = 21,09,	= 20,50 — 2,95 = 17,55
Sauerstoff	= 13,23,	= 6,11
	107,12	92,88

Ich stelle mir die Aufgabe, alle für den betrachteten Körper möglichen Formeln abzuleiten, bei welchen die Fehler zwischen den genannten Grenzen liegen, die Atomzahl des Kohlenstoffs gerade und die Atomzahl des Stickstoffs höchstens = 3 ist. Die Grössenfolge der gesuchten Zahlen ist n, s, o, c, h. Ich berechne zuerst die grössten und kleinsten möglichen Werthe der Quotienten $\frac{n}{s}$, $\frac{n}{o}$, $\frac{n}{c}$, $\frac{n}{h}$ und erhalte dann vermittelst der Quotiententabelle folgende vorläufige Aufstellung.

n	s	o	c	h
	n : s	n : o	n : c	n : h
	0,902	1,30	0,238	0,135
	0,650	0,518	0,201	0,207
1 —				
2	3	2 bis 3	9	15 bis 18
3	4	3 „ 5	13 bis 14	23 „ 28

Zur weiteren Prüfung nach der ersten Methode würden nun noch die grössten und kleinsten Werthe der 6 Quotienten $\frac{s}{o}$, $\frac{s}{c}$, $\frac{s}{h}$, $\frac{o}{c}$, $\frac{o}{h}$, $\frac{c}{h}$ zu berechnen sein. Es ist aber hier die zweite Prüfungsmethode ohne

Frage vorzuziehen. Die darauf bezügliche Rechnung, welche einer Erläuterung nicht bedarf, lasse ich hier folgen.

n	s	o	c	h	G
2 +	3 —	2	9	15	215 —
2 +	3 —	2	9	16	216 —
2 +	3 —	2	9	17	217 —
2 +	3 —	2	9	18	218 —
2 +	3 —	3	9	15	223 —
2 +	3 —	3	9	16	224 —
2 +	3 —	3	9	17	225 —
2 +	3 —	3	9	18	226 —
3 +	4 +	3	13 +	23 +	309
3 +	4 +	3	13 +	24 +	310
3 +	4 +	3	13 +	25 —	311 —
3 +	4 +	3	13 +	26 —	312 —
3 +	4 +	3	13 —	27	313 —
3 +	4 +	3	13 —	28	314 —
3 +	4 +	3	14 —	23	321 —
3 +	4 +	3	14 —	24	322 —
3 +	4 +	3	14 —	25	323 —
3 +	4 +	3	14 —	26	324 —
3 +	4 +	3	14 —	27	325 —
3 +	4 +	3	14 —	28	326 —
3 +	4 +	4	13 —	23	317 —
3 +	4 +	4	13 —	24	318 —
3 +	4 +	4	13 —	25	319 —
3 +	4 +	4	13 —	26	320 —
3 +	4 +	4	13 —	27	321 —
3 +	4 +	4	13 —	28	322 —
3 +	4 +	4	14 —	23	329 —
3 +	4 +	4	14 +	24 —	330 —
3 +	4 +	4	14 +	25 +	331
3 +	4 +	4	14 +	26 +	332
3 +	4 +	4	14 +	27 —	333 —
3 +	4 +	4	14 +	28 —	334 —
3 +	4 +	5	13 —	23	325 —
3 +	4 +	5	13 —	24	326 —
3 +	4 +	5	13 —	25	327 —
3 +	4 +	5	13 —	26	328 —
3 +	4 +	5	13 —	27	329 —
3 +	4 +	5	13 —	28	330 —
3 +	4 +	5	14 —	23	337 —
3 +	4 +	5	14 —	24	338 —
3 +	4 +	5	14 —	25	339 —
3 +	4 +	5	14 —	26	340 —
3 +	4 +	5	14 —	27	341 —
3 +	4 +	5	14 —	28	342 —

n	G_k	G_g
1	$\frac{1400}{13,84}$	$\frac{1400}{12,00}$
1	$101\frac{27}{173}$	$116\frac{2}{3}$
2	$202\frac{54}{173}$	$233\frac{1}{3}$
3	304	350

s	G_k	G_g
1	$\frac{1600}{21,09}$	$\frac{1600}{17,55}$
1	$75\frac{1825}{2109}$	$91\frac{59}{351}$
3	$227\frac{1257}{2109}$	$273\frac{177}{351}$
4	304	364

c	G_k	G_g
1	$\frac{1200}{51,02}$	$\frac{1200}{49,86}$
1	$23\frac{1827}{2551}$	$24\frac{56}{831}$
13	$305\frac{1945}{2551}$	$312\frac{728}{821}$
14	330	336

h	G_k	G_g
1	$\frac{100}{7,94}$	$\frac{100}{7,36}$
1	$12\frac{236}{397}$	$13\frac{27}{46}$
23	$289\frac{267}{397}$	$312\frac{23}{46}$
24	$302\frac{106}{397}$	$326\frac{4}{46}$
25	$314\frac{342}{397}$	$339\frac{31}{46}$
26	$327\frac{181}{397}$	$353\frac{12}{46}$
27	$340\frac{20}{397}$	$366\frac{39}{46}$
28	353	380

Den sämmtlichen Bedingungen der Aufgabe genügen demnach 4 Systeme. Die entsprechenden Formeln und Zusammensetzungen mögen hier folgen.

	Fehergrenzen.		Analyse.	$C^{26}N^{3}H^{23}S^{4}O^{3}$	Fehler.
C	+ 0,67	— 0,49	50,35	50,48	+ 0,13
N	+ 1,54	— 0,30	12,30	13,59	+ 1,29
H	+ 0,06	— 0,52	7,88	7,44	— 0,44
S	+ 0,59	— 2,95	20,50	20,71	+ 0,21
O			8,97	7,77	
			100,00	99,99	

	$C^{26}N^{3}H^{24}S^{4}O^{3}$	F.	$C^{28}N^{3}H^{25}S^{4}O^{4}$	F.	$C^{28}N^{3}H^{26}S^{4}O^{4}$	F.
C	50,32	— 0,03	50,76	+ 0,41	50,60	+ 0,25
N	13,55	+ 1,25	12,69	+ 0,39	12,65	+ 0,35
H	7,74	— 0,14	7,55	— 0,33	7,83	— 0,05
S	20,65	+ 0,15	19,34	— 1,16	19,28	— 1,22
O	7,74		9,67		9,64	
	100,00		100,01		100,00	

Paragraph 12.

Formel des Cubebens $C^{2c}H^{2h}$.

Ich verlasse nun vorläufig die sauerstoffhaltigen Körper uud gehe über zu der Ableitung der Formel solcher organischer Verbindungen, bei deren Analyse alle Bestandtheile direct bestimmt sind. Die bisher besprochenen Methoden reichen zwar zur Noth wohl auch für den vorliegenden Fall aus. Ich will sagen: wenn man bei einer Aufgabe der genannten Art eben so wie früher verfährt, so ist man sicher, keine der den gestellten Bedingungen entsprechenden Formeln zu verfehlen. Es treten aber doch hier gewisse eigenthümliche Verhältnisse ein, welche schon deshalb einer besonderen Besprechung werth sind, weil sie oft eine nicht unerhebliche Abkürzung der Rechnung möglich machen. Als erstes Beispiel wähle ich das nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Cubeben. Gmelins Handbuch giebt (Band 7, Seite 1195) über diesen Körper folgende Zahlen.

			Soubeiran und Capitaine.
30 C	180	88,24	87,36
24 H	24	11,76	11,76
$C^{30}H^{24}$	204	100,00	99,12

Der Kohlenstofffehler beträgt + 0,88, der Wasserstofffehler 0. Da

ich jetzt über die meiner Rechnung zu Grunde zu legenden Fehlergrenzen eine Feststellung machen muss, so fühle ich mich von zwei verschiedenen Erwägungen nach entgegengesetzten Richtungen hingetrieben. Einerseits kann ich natürlich nicht ganz den Wunsch unterdrücken, für meine neu aufzustellenden Formeln eines gewissen Spielraums mich zu erfreuen. Dieser Wunsch scheint auch gerechfertigt zu sein. Denn der Kohlenstofffehler + 0,88 liegt in der Tabelle von Seite 13 zwischen Spalte 4 und 5; er ist also schon recht schlimm zu nennen. Und ich habe mich bereits daran gewöhnt, für meine Formeln einen desto grösseren Spielraum zu erwarten, je schlimmer die Fehler der betreffenden Analyse, je weiter also die betreffenden Fehlergrenzen von einander entfernt sind. Andererseits möchte ich auch den Chemikern, die die Analyse des Cubebens ausgeführt haben, nicht gern zu nahe treten, was doch durch Annahme zu weiter Fehlergrenzen geschehen würde.

Ich will der letzten Erwägung den Vorrang einräumen und den auf den Fehler + 0,88 zunächst folgenden weniger schlimmen Kohlenstofffehler + 0,74 und die hiermit gleich wahrscheinlichen Fehler, nämlich — 0,56 für Kohlenstoff, ferner + 0,10 und — 0,66 für Wasserstoff, als Grenzen annehmen, indem ich hoffe, dass diese Werthe schon eine nicht ganz unbeträchtliche Anzahl neuer Formeln für das Cubeben liefern müssen. Ich erhalte demnach

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	$= 87{,}36 + 0{,}74 = 88{,}10,$	$= 87{,}36 - 0{,}56 = 86{,}80$
Wasserstoff	$= 11{,}76 + 0{,}10 = 11{,}86,$	$= 11{,}76 - 0{,}66 = 11{,}10.$

Allein ich sehe, dass diese Grenzwerthe für Kohlenstoff und Wasserstoff noch nicht eine einzige Formel für das Cubeben liefern. Denn der grösste Werth des Kohlenstoffes und der grösste Werth des Wasserstoffs ergeben die Summe 99,96, welche also kleiner als 100 ist, und alle anderen möglichen Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff geben eine noch kleinere Summe. Ich sehe mich also unabweislich gezwungen, die obigen Fehlergrenzen zu erweitern. Wollte ich als grössten Kohlenstofffehler + 0,78, und als gleich wahrscheinlichen grössten Wasserstofffehler + 0,10 annehmen, so bestände das Cubeben aus 88,14 Procent Kohlenstoff und 11,86 Procent Wasserstoff. Hieraus würde sich für $\frac{h}{c}$ nur ein einziger Werth ergeben, und die entsprechende mit möglichst kleinen ganzen Zahlen geschriebene Formel des Cubebens hiesse $C^{1469}H^{1186}$.

Hiernach meine ich, es sei mir nicht zu verargen, wenn ich als grössten Kohlenstofffehler bei der Analyse des Cubebens denjenigen annehme, welcher in der Tabelle von Seite 13 dem Fehler + 0,88 als

nächst schlimmerer vorhergeht, nämlich +1,10. Die zugehörigen gleich wahrscheinlichen Fehler sind —0,67 für Kohlenstoff, ferner +0,10 und —0,67 für Wasserstoff. Demnach ist

	höchstens	mindestens
Kohlenstoff	=87,36 +1,10 =88,46,	=87,36 —0,67 =86,69
Wasserstoff	=11,76 +0,10 =11,86,	=11,76 —0,67 =11,09.

Ich will diese grössten und kleinsten Werthe von Kohlenstoff und Wasserstoff die direct bestimmten nennen. Man kann nun aber über diese grössten und kleinsten Werthe noch einen anderen Schluss machen.

Der grösste Werth des Kohlenstoffs ist 88,46. Es müssen aber Kohlenstoff und Wasserstoff die Summe 100 geben, da wir annehmen, dass das Cubeben nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Der kleinste Werth des Wasserstoffs ist demnach = 100 — 88,46 = 11,54, und es ist gar nicht möglich, dass der berechnete kleinste Werth des Wasserstoffs die direct bestimmte Grenze 10,43 erreicht.

Einen analogen Schluss kann man für jeden der vier Grenzwerthe (2 für Kohlenstoff, 2 für Wasserstoff) ziehen. Beträgt der Wasserstoff mindestens 10,43 Procent, so beträgt der Kohlenstoff höchstens 100 — 10,43 =89,57 Procent. Da indessen nach der directen Bestimmung der Kohlenstoffgehalt des Cubebens höchstens 88,46 betragen darf, so kann der letzte Schluss uns zu nichts nützen und wir müssen als höchsten Werth des Kohlenstoffs den direct bestimmten 88,46 beibehalten.

Das beste, vor Irrthümern am sichersten schützende Verfahren zu der definitiven Feststellung der Grenzen scheint mir darin zu bestehen, dass man jede derselben einmal auf dem ersten, directen Wege, und darauf auf dem zweiten, indirecten Wege bestimmt, und endlich durch Vergleichung jedes directen Fehlers mit dem zugehörigen indirecten Fehler den definitiven Werth desselben ableitet.

Direct	Kohlenstoff	höchstens	=88,46,	mindestens	=86,69
	Wasserstoff	„	=11,86,	„	=11,09
Indirect	Kohlenstoff	„	=88,91,	„	=88,14
	Wasserstoff	„	=13,31,	„	=11,54
			202,54		197,46.

Es versteht sich, dass die beiden letzten Summen, zu einander addirt, 400,00 geben müssen.

Definitiv	Kohlenstoff	höchstens	=88,46,	mindestens	=88,14
	Wasserstoff	„	=11,86,	„	=11,54
			100,32		99,68.

Die beiden letzten Summen müssen zusammen 200,00 ergeben.

Die aufzufindenden Formeln bezeichne ich allgemein durch $C^{2c}H^{2h}$, das heisst, es soll sowohl die Atomzahl des Kohlenstoffs als auch die des Wasserstoffs gerade sein. Ferner stelle ich die Bedingung, dass beide Atomzahlen kleiner sind als die betreffenden Zahlen in der Gmelinschen Formel $C^{30}H^{24}$. Es darf also c höchstens = 14, h höchstens = 11 sein. Die Grössenfolge der Zahlen ist h, c.

Ich habe oben auf Seite 5 gesagt, dass ich auch für die vorläufige Aufstellung der Formeln ein zweites Verfahren mittheilen würde, bei welchem von der Quotiententabelle kein Gebrauch zu machen ist. Um auch dieses Verfahren durch Beispiele hinreichend klar zu machen, will ich mich desselben von jetzt ab ausschliesslich bedienen.

Das nun zu besprechende Verfahren unterscheidet sich von dem bisherigen nur dadurch, dass ich das, was früher auf einem schneller zum Ziele führenden Umwege gefunden wurde, jetzt ganz direct berechne. Früher fragte ich zuerst: Wenn die kleinste Atomzahl, hier h, gleich 1 ist, wie gross ist die nächst grössere Atomzahl, nämlich c, mindestens? Jetzt stelle ich dieselbe Frage. Als Antwort ergiebt sich offenbar $\frac{88,14 : 12}{11,86 : 2}$. Diesen Werth berechne ich nicht in Form eines Decimalbruchs, sondern in Form einer sogenannten gemischten Zahl, zu $1^{283}/_{1186}$. Eben so findet man: Wenn h = 1 ist, so ist c höchstens $= \frac{88,46 : 12}{11,54 : 2} = 1^{961}/_{3462}$. Da nun c eine ganze Zahl sein muss, so folgt, dass zu h = 1 kein passender Werth von c existirt.

Man findet weiter: Wenn h = 2 ist, so ist c mindestens gleich $1^{283}/_{1186} \, . \, 2 = 2^{566}/_{1186}$, ferner c höchstens gleich $1^{961}/_{3462} \, . \, 2 = 2^{1992}/_{3462}$. Auch zwischen diesen Grenzwerthen von c liegt keine ganze Zahl.

Ich lasse nun die ganze Rechnung, die wohl keiner Erläuterung mehr bedarf, hier folgen.

h	c				h	c			
1	$\frac{88,14 : 12}{11,86 : 2}$	bis	$\frac{88,46 : 12}{11,54 : 2}$		6	$7^{512}/_{1186}$	bis	$7^{2304}/_{3462}$	—
					7	$8^{795}/_{1186}$	„	$8^{2265}/_{3462}$	—
1	$1^{283}/_{1186}$	„	$1^{961}/_{3462}$	—	8	$9^{1078}/_{1186}$	„	$10^{764}/_{3462}$	10
2	$2^{566}/_{1186}$	„	$2^{1922}/_{3462}$	—	9	$11^{175}/_{1186}$	„	$11^{1725}/_{3462}$	—
3	$3^{849}/_{1186}$	„	$3^{2883}/_{3462}$	—	10	$12^{458}/_{1186}$	„	$12^{2686}/_{3462}$	—
4	$4^{1132}/_{1186}$	„	$5^{382}/_{3462}$	5	11	$13^{741}/_{1186}$	„	$14^{185}/_{3462}$	14
5	$6^{229}/_{1186}$	„	$6^{1343}/_{3462}$	—					

Alle auf solche Weise gefundenen Formeln, hier $C^{10}H^{8}$, $C^{20}H^{16}$ und $C^{28}H^{22}$, müssen ohne weitere Prüfung den Bedingungen der Aufgabe genügen.

Es möge mir gestattet sein, an die Berechnung der Formel des Cubebens eine allgemeine Bemerkung zu knüpfen, welche sich auf die Ableitung der Formel solcher Körper bezieht, bei deren Analyse man alle Bestandtheile direct bestimmt hat. Es sind nämlich, wie ich aus Gmelins Handbuch ersehe, manche Chemiker der Ansicht, man habe die Resultate einer solchen Analyse so umzurechnen, dass die Summe der Bestandtheile 100 beträgt. Beispiele hierfür finden sich in Gmelins Handbuch, Band 4 Seite 456, 683, 685. Das genannte Verfahren kann, wie mir scheint, auf keine Weise gebilligt werden. Denn abgesehen davon, dass dasselbe offenbar jedes Urtheil über die Zuverlässigkeit einer Analyse unmöglich macht, führt es auch zu Resultaten, die man nicht umhin kann, falsch zu nennen. Ich will meine Meinung an dem Beispiele des Cubebens zu rechtfertigen suchen.

Nach der oben mitgetheilten Analyse haben 100 Theile Cubeben 87,36 Theile Kohlenstoff und 11,76 Theile Wasserstoff ergeben. Die Summe der beiden letzteren beträgt 99,12. Nimmt man nun an, dass 99,12 Theile Cubeben aus 87,36 Theilen Kohlenstoff und aus 11,76 Theilen Wasserstoff bestehen, so enthalten 100 Theile Cubeben 88,14 Theile Kohlenstoff und 11,86 Theile Wasserstoff. Wenn ich nun die beiden letzten Werthe als Resultat der Analyse betrachte, und ferner als Fehlergrenzen die Zahlen der Spalte 5 aus der Tabelle von Seite 13 annehme, so erhalte ich

	höchstens	mindestens
Dir.	K. = 88,14 + 0,74 = 88,88,	K. = 88,14 — 0,56 = 87,58
	W. = 11,86 + 0,10 = 11,96,	W. = 11,86 — 0,66 = 11,20
Ind.	K. = 100,00 — 11,20 = 88,80,	K. = 100,00 — 11,96 = 88,04
	W. = 100,00 — 87,58 = 12,42,	W. = 100,00 — 88,88 = 11,12
	202,06	197,94
Def. Kohlenstoff	höchstens = 88,80,	mindestens = 88,04
Wasserstoff	„ = 11,96,	„ = 11,20
	100,76	99,24

Wenn man nun aus diesen Werthen eine Formel des Cubebens ableitete, welche einen Kohlenstoffgehalt von 88,80 Procent ergäbe, so würde zwar scheinbar der Kohlenstofffehler nicht höher als 88,80 — 88,14 = 0,66 sein. In Wirklichkeit betrüge derselbe aber 88,80 — 87,36 = 1,44; er wäre also beträchtlich schlimmer, als man beabsichtigt hatte ihn anzunehmen.

Paragraph 13.

Formel des Cumidins $C^{2c}N^{n}H^{h}$.

Uebèr das aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Cumidin giebt Gmelin's Handbuch (Band 6, Seite 702) folgende Zahlen.

			Nicholson.
18 C	108	80,00	79,82
N	14	10,37	10,67
13 H	13	9,63	9,66
$C^{18}NH^{13}$	135	100,00	100,15

Nach der Tabelle von Seite 13 ist der Stickstofffehler — 0,30 der schlimmste. Als gleich wahrscheinliche Werthe der Fehler nehme ich an + 0,67 und — 0,49 für Kohlenstoff, + 1,54 und — 0,30 für Stickstoff und + 0,06 und — 0,52 für Wasserstoff. Hiernach ist

	höchstens	mindestens
Dir.	K. = 79,82 + 0,67 = 80,49,	K. = 79,82 — 0,49 = 79,33
	St. = 10,67 + 1,54 = 12,21,	St. = 10,67 — 0,30 = 10,37
	W. = 9,66 + 0,06 = 9,72,	W. = 9,66 — 0,52 = 9,14
	102,42	98,84
	Wiederholt 102,42	98,84
Ind.	K. = 100 — 19,51 = 80,49,	K. = 100 — 21,93 = 78,07
	St. = 100 — 88,47 = 11,53,	St. = 100 — 90,21 = 9,79
	W. = 100 — 89,70 = 10,30,	W. = 100 — 92,70 = 7,30
	307,16	292,84

Die beiden letzten Summen müssen zusammen 600,00 ausmachen. Wir erhalten ferner

		höchstens	mindestens
Definitiv	Kohlenstoff	höchstens = 80,49,	mindestens = 79,33
	Stickstoff	„ = 11,53,	„ = 10,37
	Wasserstoff	„ = 9,72,	„ = 9,14
		101,74	98,84

Von den beiden letzten Summen lässt sich weiter nichts sagen, als dass die erste mindestens 100, die zweite höchstens 100 betragen muss.

Ich stelle die Aufgabe, alle Formeln des Cumidins zu finden, für welche die Fehler zwischen den bezeichneten Grenzen liegen und in welchen die Atomzahl des Stickstoffs gleich 1 ist. Wir erhalten folgende vorläufige Aufstellung.

n	c		h	
1	$\frac{79,33 : 12}{11,53 : 14}$ bis $\frac{80,49 : 12}{10,37 : 14}$		$\frac{9,14 : 1}{11,53 : 14}$ bis $\frac{9,72 : 1}{10,37 : 14}$	
1	$8^{187}/_{6918}$ „ $9^{115}/_{2074}$	9	$11^{113}/_{1153}$ „ $13^{127}/_{1037}$	12 bis 13

Als vorläufig passend ergeben sich nur zwei Systeme. Der kürzeste Weg, um diese weiter zu prüfen, besteht offenbar darin, dass man die ihnen entsprechenden procentischen Zusammensetzungen ermittelt. Das erste System n = 1, c = 9, h = 12 giebt die Formel $C^{18}NH^{12}$, und dieser entspricht ein Kohlenstoffgehalt von 80,60 Procent, welcher grösser ist als der höchste zulässige Werth des Kohlenstoffs 80,49. Als einzige passende Formel bleibt also die Gmelin'sche $C^{18}NH^{13}$ übrig.

Paragraph 14.

Formel des sauerstoffhaltigen Cubebens $C^{2c}H^{h}O^{o}$.

Ich muss noch einmal auf die sauerstoffhaltigen Körper zurückkommen. Wenn nämlich eine Verbindung nur sehr wenig Sauerstoff enthält, so kann es sich ereignen, dass die im Obigen mitgetheilten Methoden zur Auffindung der Formel einer solchen Verbindung sehr mühsame Rechnungen erforderlich machen würden. Durch ein geeignetes Verfahren sind diese aber zu vermeiden.

Es ist vielleicht nicht undienlich, wenn ich für die hierüber zu stellenden Aufgaben nicht solche Körper auswähle, welche als sauerstoffhaltig allgemein anerkannt sind, sondern vielmehr Körper, die als sauerstofffrei betrachtet werden. Ich will zunächst die Formel des auf Seite 43 betrachteten Cubebens ableiten, unter der Voraussetzung, dass dieser Körper ein sauerstoffhaltiger ist. Die auf Seite 45 gemachten Annahmen über die Fehlergrenzen will ich beibehalten. Es ist also

	höchstens	mindestens
Dir.	K. = 87,36 + 1,10 = 88,46,	K. = 87,36 — 0,67 = 86,69
	W. = 11,76 + 0,10 = 11,86,	W. = 11,76 — 0,67 = 11,09
	S. = 100 — 97,78 = 2,22,	S. = 0
Ind.	K. = 100 — 11,09 = 88,91,	K. = 100 — 14,08 = 85,92
	W. = 100 — 86,69 = 13,31,	W. = 100 — 90,68 = 9,32
	S. = 100 — 97,78 = 2,22,	S. = 0

		höchstens	mindestens
Definitiv	Kohlenstoff	höchstens = 88,46,	mindestens = 86,69
	Wasserstoff	„ = 11,86,	„ = 11,09
	Sauerstoff	„ = 2,22,	„ = 0

Dass hier als definitive Werthe immer die directen genommen werden müssen, ist nur ein Zufall.

Ich stelle nun die Aufgabe, die beiden Formeln für das sauerstoffhaltige Cubeben aufzufinden, welchen die beiden kleinsten Atomgewichte entsprechen, während die Fehler zwischen den angenommenen Grenzen liegen. In der Formel $C^{2c} H^{h} O^{o}$ ist die Grössenfolge der Atomzahlen offenbar o, c, h.

Nach dem früheren Verfahren wurden aus der kleinsten Atomzahl o die grösseren Atomzahlen, zuerst c und dann h, abgeleitet. Ich beginne jetzt in derselben Weise. Ist o = 1, so ist c mindestens $= \frac{86,69 : 12}{2,22 : 8} = 26^{188}/_{333}$, oder auch, da c eine ganze Zahl sein muss, c mindestens = 27. Ist o = 1, so ist c höchstens $= \frac{88,46 : 12}{0 : 8} = \infty$.

Wir sehen also, dass für c und eben so natürlich auch für h eine obere Grenze gar nicht existirt, und dies ist eben der Grund dafür, dass die strenge Einhaltung des früheren Verfahrens bei der vorliegenden Aufgabe langwierige Rechnungen mit sich führen würde. Ich ändere deshalb das frühere Verfahren jetzt dahin ab, dass ich aus der kleinsten Atomzahl o = 1 nur den kleinsten Werth der folgenden Atomzahl, nämlich c = 27, ableite, dann aber weiter aus der zweitkleinsten Atomzahl c die folgende grössere h bestimme. Ich erhalte auf diese Weise die folgende vorläufige Aufstellung.

c	h			
1	$\frac{11,09 : 1}{88,46 : 12}$	bis	$\frac{11,86 : 1}{86,69 : 12}$	
1	$1^{2231}/_{4423}$	„	$1^{5563}/_{8669}$	
27	$40^{2738}/_{4423}$	„	$44^{2828}/_{8669}$	41 bis 44
28	$42^{546}/_{4423}$	„	$45^{8391}/_{8669}$	43 „ 45
29	44		47	44 „ 47

Zum Behufe der weiteren Prüfung berechne ich die kleinsten und grössten Atomgewichte, welche den Werthen c = 27, c = 28, und c = 29 entsprechen.

c	G_k	G_g
1	$\frac{1200}{88,46}$	$\frac{1200}{86,69}$
1	$13^{2501}/_{4423}$	$13^{7303}/_{8669}$
27	$366^{1182}/_{4423}$	$373^{6463}/_{8669}$
28	$379^{3683}/_{4423}$	$387^{5097}/_{8669}$
29	394	401

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich folgende Zusammenstellung.

o	c	h	G	o	c	h	G
1	27 +	41	373	1	28 —	45	389 —
1	27 —	42	374 —	1	29 +	44	400
1	27 —	43	375 —	1	29 +	45	401
1	27 —	44	376 —	1	29 —	46	402 —
1	28 +	43	387	1	29 —	47	403 —
1	28 —	44	388 —				

Vier Systeme bleiben übrig, die in Beziehung auf den Kohlenstoffgehalt passend sind, in Beziehung auf den Wasserstoffgehalt aber noch geprüft werden müssen. Dies wird am besten auf die Weise geschehen, dass wir den jedesmaligen Procentgehalt an Wasserstoff direct berechnen. Die aus dem ersten System herfliessende Formel $C^{54}H^{41}O$ giebt 10,99 Procent Wasserstoff; die aus dem dritten System herfliessende Formel $C^{58}H^{44}O$ giebt 11,00 Procent Wasserstoff. Beide Zahlen liegen nicht zwischen den festgestellten Grenzen. Dagegen erweisen sich die beiden Formeln $C^{56}H^{43}O$ und $C^{58}H^{45}O$ als vollständig passend, wie die nachstehenden Zahlen zeigen.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^{56}H^{43}O$	F.	$C^{58}H^{45}O$	F.
C	+1,10	—0,67	87,36	86,82	—0,54	86,78	—0,58
H	+0,10	—0,67	11,76	11,11	—0,65	11,22	—0,54
O			0,88	2,07		2,00	
			100,00	100,00		100,00	

Paragraph 15.

Formel des sauerstoffhaltigen Cumidins $C^{2c}N^{n}H^{h}O^{o}$.

Um noch ein complicirteres Beispiel derselben Art zu behandeln, wähle ich das sauerstoffhaltige Cumidin. Mit anderen Worten: Ich setze voraus, dass das Cumidin, dessen Analyse auf Seite 48 mitgetheilt ist, Sauerstoff enthält, und ich will für diesen Körper die zwei Formeln mit den kleinsten Atomgewichten ableiten. Die früheren Annahmen über die Grösse der zulässigen Fehler will ich beibehalten. Es ist also

Direct	Kohlenstoff	höchstens	= 80,49,	mindestens	= 79,33
	Stickstoff	„	= 12,21,	„	= 10,37
	Wasserstoff	„	= 9,72,	„	= 9,14
	Sauerstoff	„	= 1,16,	„	= 0

		höchstens		mindestens	
Indirect	Kohlenstoff	höchstens	= 80,49,	mindestens	= 76,91
	Stickstoff	„	= 11,53,	„	= 8,63
	Wasserstoff	„	= 10,30,	„	= 6,14
	Sauerstoff	„	= 1,16,	„	= 0
Definitiv	Kohlenstoff	höchstens	= 80,49,	mindestens	= 79,33
	Stickstoff	„	= 11,53,	„	= 10,37
	Wasserstoff	„	= 9,72,	„	= 9,14
	Sauerstoff	„	= 1,16,	„	= 0
			102,90		98,84

Die Grössenfolge der Atomzahlen in der Formel $C^{2c}N^{n}H^{h}O^{o}$ ist o, n, c, h.

Ist $o = 1$, so ist n mindestens $= \frac{10,37 : 14}{1,16 : 8} = 5$ mit einem Bruch, also mindestens $= 6$. Ich erhalte weiter folgende vorläufige Aufstellung.

n	c	h
1	$\frac{79,33 : 12}{11,53 : 14}$ bis $\frac{80,49 : 12}{10,37 : 14}$	$\frac{9,14 : 1}{11,53 : 14}$ bis $\frac{9,72 : 1}{10,37 : 14}$
1	$8\frac{187}{6980}$ bis $9\frac{115}{2074}$	$11\frac{113}{1153}$ bis $13\frac{127}{1037}$
6	$48\frac{1122}{6918}$ „ $54\frac{690}{2074}$ 49 bis 54	$66\frac{678}{1153}$ „ $78\frac{762}{1037}$ 67 bis 78
7	$56\frac{1309}{6918}$ „ $63\frac{805}{2074}$ 57 „ 63	$77\frac{791}{1153}$ „ $91\frac{889}{1037}$ 78 „ 91

Die zur weiteren Prüfung der hieraus sich ergebenden Systeme, von denen das erste

$$o = 1, n = 6, c = 49, h = 67, G = 747$$

heisst, dienende Rechnung mitzutheilen ist überflüssig. Bei der etwas verwegenen Natur der Aufgabe ist es wohl zu erwarten, dass die Anzahl der passenden Formeln verhältnissmässig sehr klein ausfallen wird. So entsprechen zum Beispiel den Werthen $o = 1$ und $n = 6$ zwar nicht weniger als 72 zu prüfende Systeme. Aber unter allen diesen erweist sich keines als passend.

Es versteht sich, dass man die Prüfung der verschiedenen Systeme durch Anwendung einiges Nachdenkens einigermassen abkürzen kann. Bei der Prüfung des schon genannten ersten Systems findet man zum Beispiel für $c = 49$ den Werth $G_g = 741$. Da nun in dem betrachteten Systeme $G = 747$ ist, also grösser als 741, so folgt, dass nicht allein jenes erste System, sondern auch die folgenden 11 Systeme, worin ebenfalls $c = 49$ ist, nicht passend sein können.

Als Lösung der gestellten Aufgabe findet man schliesslich die beiden Formeln $C^{124}N^{7}H^{86}O$ und $C^{124}N^{7}H^{87}O$, für welche ich die Berechnung hier folgen lasse.

	Fehlergrenzen.		Analyse.	$C^{124}N^{7}H^{86}O$	F.	$C^{124}N^{7}H^{87}O$	F.
C	+ 0,67	— 0,49	79,82	79,49	— 0,33	79,40	— 0,42
N	+ 1,54	— 0,30	10,67	10,47	— 0,20	10,46	— 0,21
H	+ 0,06	— 0,52	9,66	9,19	— 0,47	9,28	— 0,38
O			0,00	0,85		0,85	
			100,15	100,00		99,99	

Paragraph 16.

Ueber die Atomgewichte der Elemente.

Ich meine jetzt die Aufgabe, die ich mir zu Anfang dieses Aufsatzes gestellt habe, als vollständig gelöst betrachten zu dürfen, und könnte denselben deshalb hier beschliessen. Ich möchte jedoch die Gelegenheit zur Mittheilung einiger Bemerkungen über einen Gegenstand, der mit dem bisherigen Inhalte meines Aufsatzes in mehr oder weniger innigem Zusammenhange steht, nicht unbenutzt lassen. Diese Bemerkungen sollen sich beziehen auf die Atomgewichte der Elemente.

Ich habe zwar im Vorhergehenden mich der Gmelinschen Atomgewichte bedient. Dies ist aber nur deshalb geschehen, weil ich überhaupt alle meinen Berechnungen zu Grunde zu legenden Zahlenangaben keinem anderen als dem Gmelinschen Handbuche entnehmen konnte, da andere Verfasser von Werken über organische Chemie einen Zweifel an der Richtigkeit der von ihnen mitgetheilten Formeln nicht für möglich zu halten scheinen. Im übrigen zähle ich mich zu den Verehrern der Gmelinschen Atomgewichte nicht. Ich habe vielmehr in meiner „Chemie, bearbeitet als Bildungsmittel für den Verstand", welche Ende 1863 erschien, ein eigenes System von Atomgewichten aufgestellt. Dieselben unterscheiden sich von den Berzelius'schen fast nur hinsichtlich der Einheit, auf welche sie bezogen sind. Ich will zunächst annehmen, ich hätte die Berzelius'schen Atomgewichte unverändert beibehalten. Es ist dann fraglich, ob ich deshalb als ein sehr verspäteter Nachzügler, oder als ein in den vordersten Reihen Stehender zu betrachten bin. Die Sache liegt ungefähr folgendermaassen.

Die Berzelius'schen Atomgewichte erfuhren die erste Abänderung durch Gmelin, welcher die Zahlen derjenigen Elemente, die nach Berzelius nur zu Doppelatomen in eine Verbindung eingehen können, beibehielt, alle übrigen aber halbierte. Eine weitere Abänderung er-

führen dann die Gmelinschen Zahlen durch Gerhardt, welcher die Atomgewichte von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Kohle wieder verdoppelte, also auf den von Berzelius festgestellten Werth zurückführte. In neuester Zeit endlich sind unter anderen durch Williamson und Odling, auch die übrigen von Gmelin halbirten Atomgewichte wieder verdoppelt, also auf ihren Berzelius'schen Werth zurückgebracht worden. Zum Beweise der Richtigkeit dieser Angaben citire ich den Anfang eines Aufsatzes, welchen Williamson im Juni 1864 unter dem Titel: „On the Classification of the Elements in relation to their Atomicities" im Journal of the Chemical Society (2te Reihe, Band 2) veröffentlichte. Es heisst dort:

„Ich möchte mir erlauben, der Gesellschaft einige chemische Betrachtungen zu unterbreiten, welche dafür sprechen, dass in Gerhardt's Atomgewichtstabelle die Atomgewichte aller Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, des Silbers, des Goldes, des Bors und der Metalle der Stickstoffreihe, zu verdoppeln sind. Es ist dies eine Abänderung, welche auf Grund physikalischer Betrachtungen von Cannizzaro vorgeschlagen wurde, und welche einer immer allgemeiner werdenden Zustimmung sich zu erfreuen scheint.

Vor etwa zwanzig Jahren machte Gerhardt aufmerksam auf die Unrichtigkeit der Moleculargewichte oder Aequivalentgewichte, wie er sie nannte, nach welchen das Wasser aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff besteht, und er schlug vor, die Atomgewichte von Sauerstoff und Kohlenstoff zu verdoppeln.

Wenn Gerhardt einfach die Atomgewichte von Berzelius auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogen, zugleich aber die Atomgewichte der Alkalimetalle und des Bors halbirt hätte, so würde er (abgesehen von der Berichtigung einiger weniger Formeln, wie der Kieselsäure und des Uranoxyds) dasjenige System von Atomgewichten gegeben haben, welches wir jetzt für das beste halten. Dadurch hingegen, dass er in dem damals angenommenen Systeme[1]) nur die Atomgewichte von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Kohlenstoff verdoppelte, führte er ein System ein, in welchem nicht 5 oder 6, sondern 30 bis 40 Atomgewichte zu berichtigen sind. Es würde unbillig sein, hieraus einen Vorwurf gegen Gerhardt's Werk machen zu wollen. Es zeigt nur, wie gross oft die Umwege sind, auf denen man zur Wahrheit gelangt."

Ich muss gestehen, dass mir zu der Zeit, wo mein Lehrbuch ge-

---

[1]) Hiermit sind offenbar die Gmelinschen Atomgewichte gemeint. Kr.

druckt wurde, von dieser Rückkehr mancher Chemiker zu den Berzelius'schen Atomgewichten nichts bekannt war. Ich wusste nur, dass es auch Chemiker gab, die (wenige Ausnahmen abgerechnet) nie einen Grund gesehen hatten, von den Berzelius'schen Atomgewichten abzugehen. Zu diesen gehörte H. Rose[1]).

Für einen Chemiker, der, im ganzen bei den Berzelius'schen Atomgewichten stehen bleiben will, ist es doch ohne Zweifel unerlässlich, diejenigen Correktionen nicht unbeachtet zu lassen, welche aus den in neuerer Zeit angestellten experimentellen Untersuchungen über die Atomgewichte der Elemente hervorgegangen sind. Die umfassendste hierhergehörige Arbeit ist wohl die von Dumas: Mémoire sur les équivalents des corps simples[2]). Dieser ausgezeichnete Chemiker kommt zu dem Resultate, dass alle bis jetzt mit Sicherheit bestimmten Atomgewichte als Multipla des Gewichts von einem viertel Atom Wasserstoff sich darstellen. Nun sind aber Dumas' Atomgewichte, von den Correktionen abgesehen, gleich den Gmelinschen, nach welchen H = 1, das Wasser = HO, folglich O = 8 ist. Wenn man dagegen bei den Berzelius'schen Atomgewichten stehen bleibt, also H = 1, das Wasser = H^2O, und demnach O = 16 setzt, so zeigt es sich, dass nun alle Atomgewichte als Multipla des Gewichts von einem halben Atom Wasserstoff sich darstellen. Zum Beweise dafür, dass auch andern Chemikern dieser Schluss plausibel vorgekommen ist, kann ich mich wieder auf den schon erwähnten Aufsatz von Williamson berufen. In der dort aufgestellten Atomgewichtstabelle sind 51 ganze Zahlen enthalten; in den übrigen 10 Atomgewichten tritt zu einer ganzen Zahl noch der Bruch 0,5 oder ½ hinzu. Sehr nahe derselben Ansicht ist auch Odling[3]). Unter den von diesem Chemiker mitgetheilten 60 Atomgewichten, welche im allgemeinen den Williamson'schen durchaus gleich sind, befinden sich 51 ganze Zahlen, ferner 5, welche mit 0,5, endlich noch 4, welche mit 0,4 abschliessen.

Die Arbeit von Stas[4]), welcher durch langwierige und mühsame

---

1) H. Rose. Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper (Poggendorffs Annalen, Band 100, Seite 270).

H. Rose. Ueber eine neue Reihe von Metalloxyden (Poggendorfs Annalen, Bd. 120, S. 1).

2) Annales de chimie (dritte Reihe, Band 55, Seite 136).

3) Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie von W. Odling, deutsche (unter Mitwirkung des Verfassers erschienene) Bearbeitung von A. Oppenheim. Band 1. Erlangen 1865.

4) H. Kopp und H. Will. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, für 1860, Seite 1.

Untersuchungen beispielsweise zu dem Resultat gelangt ist, dass das Atomgewicht des Chlors nicht 35,5 sondern 35,46 beträgt, mag sehr verdienstlich sein. Aber ich pflichte den Einwendungen bei, welche Marignac gegen die Zahlen von Stas erhoben hat[1]). Auch ist mir nicht bekannt, dass irgend ein anderer Chemiker sich bewogen gefühlt hätte, seinen Berechnungen die Zahlen von Stas zu Grunde zu legen.

Was nun die von mir angenommenen Atomgewichte betrifft, so habe ich unter Berücksichtigung der nothwendigen Correktionen nur die Berzelius'schen Zahlen auf ein halbes Atom Wasserstoff als Einheit bezogen. Ich setze also H = 2, O = 32, Cl = 71, und noch beispielsweise Ca = 80.

So erscheinen denn sämmtliche Atomgewichte als ganze Zahlen, und zwar als verhältnissmässig recht kleine ganze Zahlen. Wenn man nur beabsichtigt, alle Atomgewichte durch irgend welche ganze Zahlen von beliebiger Grösse darzustellen, so ist dies natürlich mit der grössten Leichtigkeit zu erreichen. Berzelius setzt zum Beispiel O = 100, H = 6,2398. Setzt man O = 1000000, so wird H = 62398, und auch alle andern Berzelius'schen Atomgewichte gehen in ganze Zahlen über. Est ist aber keine Hoffnung vorhanden, dass alle Atomgewichte jemals durch kleinere ganze Zahlen als die meinigen dargestellt werden können. Ich möchte nun etwas näher auseinandersetzen, welche Vortheile ich durch die von mir angenommenen Zahlen zu erreichen meine.

Ich will wenig Gewicht darauf legen, dass beim Gebrauche meiner Zahlen die Berechnung von procentischen Zusammensetzungen und ferner auch die Lösung der in diesem Aufsatze behandelten Aufgabe der Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile einigermassen erleichtert wird (siehe Seite 28).

Nur beiläufig will ich es ferner erwähnen, dass ich mich zu den Verehrern der in neuester Zeit auch von Graham[2]) befürworteten Hypothese von der Einheit der Materie zähle. Ich bin der Ansicht, dass überhaupt nie andere als gleichartige Grössen zu einander addirt werden können. Wenn wir nun sehen, dass wir durch Addition der Gewichte verschiedenartiger Körper stets zu richtigen Resultaten gelangen, so folgt hieraus für mich, dass diese Körper ihrem Wesen nach gleichartig sind, aus einem einzigen Urstoffe bestehend.

Zur weiteren Orientirung über meine Annahmen möchte ich hier ein etwas spasshaftes Missverständniss des Herrn Doctor Lexis in Hei-

---

[1]) Archives des sciences physiques et naturelles. Neue Reihe, Band 9, Seite 97.

[2]) Philosophical Magazine, vierte Reihe, Band 27, Seite 81.

delberg erwähnen, welcher in Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie (Band 7, Seite 222) eine Recension meines Lehrbuchs hat erscheinen lassen. Um diese Sache klar zu machen, muss ich etwas weiter ausholen. Man wird einsehen, dass ich für die Urtheilchen, aus denen ich mir alle Körper zusammengesetzt denke, und von denen 2 ein Atom Wasserstoff, 32 ein Atom Sauerstoff, 71 ein Atom Chlor, 80 ein Atom Calcium bilden sollen, eines Namens bedurfte. Ich hätte sie zum Beispiel Urtheilchen oder Monaden nennen können. Aber einerseits schien mir die Einführung eines neuen Wortes misslich, andererseits wünschte ich Rücksicht darauf zu nehmen, dass ganz ähnliche Ansichten über die Constitution der Körper, wie ich sie mir zu eigen gemacht habe, bereits von Ampère aufgestellt worden sind[1]). Ampère nennt meine Urtheilchen Atome, meine Atome Molecüle. Diese Nomenclatur sagte mir jedoch deshalb nicht zu, weil ich es für dienlich hielt, dem Worte Atom die von den Chemikern ihm beigelegte und so allgemein recipirte Bedeudeutung zu lassen. Ich ergriff deshalb den Ausweg, die Ampère'schen Ausdrücke beizubehalten, ihre Bedeutung aber umzukehren. Ich nannte also meine Urtheilchen Molecüle.

Es war mir hierbei nicht unbekannt, dass Gerhardt das Wort Molecül in einer andern Bedeutung, oder vielmehr in zwei anderen Bedeutungen, gebraucht hat. Gerhardt spricht erstens von Molecülen zusammengesetzter Körper, und zweitens von Molecülen einfacher Körper. Was zunächst die Molecüle zusammengesetzter Körper betrifft, welche man vor Gerhardt allgemein Atome zusammengesetzter Körper oder zusammengesetzte Atome nannte, so muss ich gestehen, dass mir dieser Ausdruck Gerhardt's nicht allein überflüssig, sondern auch unzweckmässig vorkommt. Wenn man unter „Atom" ein untheilbares, (nicht aber ein unzerlegbares) Stück eines Körpers versteht, so sehe ich gar keinen Grund, warum es unerlaubt sein soll, ein untheilbares Stück eines zusammengesetzten Körpers ein Atom zu nennen. Zur weiteren Unterstützung meiner Ansicht von der Ueberflüssigkeit des Ausdruckes Molecül bei zusammengesetzten Körpern citire ich noch einen Satz aus der Vorrede von A. Oppenheim zu der oben genannten Uebersetzung von Odling's Handbuch. Es heisst dort: „Dagegen berichtige ich hiermit die missbräuchliche Anwendung des Wortes Atom für das Molecül eines zusammengesetzten Körpers, die sich an einigen Stellen der ersten Hälfte dieses Bandes beibehalten findet." Für unzweckmässig halte ich

---

[1]) Ampère, Ideen über Wärme und Licht. Poggendorffs Annalen, Band 26, Seite 161.

ferner den Ersatz des „Atoms einer Verbindung" durch das „Molecül einer Verbindung" deshalb, weil damit zu gleicher Zeit der Beweis des Gesetzes verloren geht, nach welchem das Atomgewicht einer Verbindung gleich ist der Summe der Atomgewichte der Bestandtheile (siehe Paragraph 43 meines Lehrbuchs).

In Beziehung auf Gerhardt's Molecüle einfacher Körper halte ich den Berzelius'schen Ausdruck „Doppelatom" für leichter verständlich und deshalb für besser als Gerhardt's Bezeichnung. Sollte das Bedürfniss vorhanden sein, so könnte man den Doppelatomen auch Tripelatome und so weiter anreihen. Auch diese Ausdrücke würden bezeichnender sein als Gerhardt's Molecül. Uebrigens würde, wenn sich dies als nothwendig herausstellte, auch bei zusammengesetzten Körpern nichts im Wege stehen, von Doppelatomen und so weiter zu sprechen.

Nachdem ich so die Gründe auseinander gesetzt habe, die mich veranlassten, von dem Worte Molecül im Sinne Gerhardt's keinen Gebrauch zu machen, und dasselbe zur Bezeichnung meiner Urtheilchen für disponibel zu halten, kehre ich zurück zu dem Missverständniss des Herrn Lexis. Aus einem zufälligen Zusammentreffen von Zahlen, welches nur bei einem einzigen Elemente, dem Wasserstoffe nämlich, eintritt, zieht Herr Lexis einen allgemeinen Schluss, der natürlich nur beim Wasserstoff einen Schein der Richtigkeit für sich hat, bei allen übrigen Elementen aber offenbar unrichtig ist. Nach meiner Auffassungsweise besteht ein Atom Wasserstoff aus 2 Molecülen; nach Gerhardt's Bezeichnung besteht ein Molecül Wasserstoff aus 2 Atomen. Hieraus folgert Herr Lexis: „Der Verfasser nennt Molecül, was die meisten Chemiker Atom nennen." Bei allen andern Elementen findet dasselbe Zusammentreffen natürlich nicht statt. Denn nach meiner Auffassungsweise besteht zum Beispiel ein Atom Chlor aus 71 Molecülen, wohingegen nach Gerhardt's Bezeichnung ein Molecül Chlor aus 2 Atomen zusammengesetzt ist. Nachdem ich in meiner oben erwähnten Antikritik Herrn Lexis auf sein Missverständniss aufmerksam gemacht habe, sucht er in einer Erwiderung[1]) auf meine Broschüre noch nachzuweisen, dass in Bezug auf beide Worte (Molekül und Atom) mein Sprachgebrauch von dem gegenwärtig im allgemeinen üblichen abweicht, während ich es doch selbst ausdrücklich für meine Absicht erklärt habe, dem Worte Atom die von den Chemikern ihm beigelegte Bedeutung zu lassen. Zum Zwecke dieses Nachweises glaubt Herr Lexis nur einige meiner Atomgewichte mittheilen zu müssen, nämlich H = 2, O = 32,

[1]) Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie. Band 7, Seite 756.

S = 64, Cl = 71. Dem Nachweise des Herrn Lexis liegt der Schluss zu Grunde, dass zwei Chemiker, die das Atomgewicht ein und desselben Elementes durch zwei verschiedene Zahlen darstellen, nothwendigerweise dem Worte Atom verschiedene Bedeutungen beilegen müssen. Berzelius setzt entweder H = 6,2398 oder H = 0,5. Folgt hieraus, dass Berzelius unter Atom das erste Mal etwas anderes versteht wie das zweite Mal? Williamson setzt ebenso wie Gerhardt H = 1, und erklärt doch ausdrücklich, dass er die Berzelius'schen Atomgewichte beibehalte. Ich setze H = 2. Folgt hieraus, dass bei den genannten vier verschiedenen Zahlen dem Worte Atom vier verschiedene Bedeutungen beigelegt sind? Ich glaube kaum, dass viele Chemiker dieser Schlussfolgerung des Herrn Lexis beistimmen möchten.

Auf mein eigentliches Thema zurückkommend, wiederhole ich, dass ich wenig Gewicht lege auf die beim Gebrauch meiner Atomgewichte sich ergebende Erleichterung mancher Berechnungen, nicht viel mehr Gewicht ferner auf die Einführung der Hypothese von der Einheit der Materie. Mir für meine Person erschien ein anderer Punkt belangreicher, die Klarheit nämlich, welche ich durch meine Annahmen über die ersten und ihrer Neuheit wegen vom Lernenden am schwierigsten aufzufassenden Begriffe der Chemie zu verbreiten meinte.

Ich räume ein, dass ich überhaupt alle Theorieen nur als Hypothesen betrachte, welche dazu dienen, uns die Auffassung der Thatsachen zu erleichtern. Ich halte keine Theorie für so feststehend, dass ich überzeugt wäre, sie könnte nie durch eine vorzüglichere, den Thatsachen besser Rechnung tragende ersetzt werden. Demgemäss habe ich auch in meinem Lehrbuche die Annahme, dass jedes Atom eines Elements aus einer bestimmten Anzahl gleich schwerer Molecüle besteht, nur als eine solche bezeichnet, aus der sich viele Erscheinungen mit Leichtigkeit ableiten lassen, aber durchaus nicht als eine über jeden Zweifel erhabene.

Ich weiss sehr wohl, dass heutzutage viele Chemiker sich aus der Klarheit von Definitionen und Gesetzen gar nichts machen. Est ist jetzt fast üblich, die Lehrbücher der Chemie, was die genannte Beziehung betrifft, in einer Weise abzufassen, als ob Chemie und Logik die unvereinbarsten Gegensätze von der Welt wären. Einige Beweise für diese Behauptung habe ich in meiner Antikritik gegeben. Die dort besprochenen Beispiele entnahm ich dem neuesten mir damals vorliegenden Lehrbuche, nämlich der „Unorganischen Chemie" von G. Werther (Berlin 1863)[1].

---

[1]) Siehe Paragraph 5 meiner Antikritik.

Nur noch ein Beispiel möchte ich jenen jetzt hinzufügen, welches ich wieder dem neuesten mir eben vorliegenden, zum Studium der Chemie bestimmten Werke entnehme. Es ist dies das oben (Seite 55) genannte, in jeder andern Beziehung gewiss unübertreffliche Handbuch der Chemie von Odling. Nachdem in den ersten Paragraphen beispielsweise die Begriffe „Zusammensetzung", und in Folge dessen auch „Chemie", „zerlegen", und in Folge dessen auch „Element", „verbinden", „basisch", welche dem Studirenden der Chemie vollkommen fremd sein müssen, ohne jede Definition hingestellt sind, heisst der erste Satz des fünften Paragraphen, der die „Verhältnisszahlen (Atomgewichte)" bespricht, folgendermassen. „Jedem Element kommt eine bestimmte Zahl zu, seine Verhältnisszahl, welche das kleinste untheilbare Verhältniss ausdrückt, in welchem das Element in eine Verbindung eintritt." Was soll dieser Satz, was sollen insbesondere die Worte „das kleinste untheilbare Verhältniss" bedeuten? Ich weiss diese Frage nur auf die nachstehende Art zu beantworten. Es wird stillschweigend als bekannt vorausgesetzt (!), dass jedes Element aus kleinsten untheilbaren Stückchen (Atomen) besteht, welche für jedes Element ein bestimmtes Gewicht besitzen. Wenn sich nun ein kleinstes untheilbares Stückchen eines Elements mit einem kleinsten untheilbaren Stückchen eines anderen Elements verbindet, so stehen die Gewichte dieser beiden kleinsten untheilbaren Stückchen zu einander in einem gewissen Verhältniss. Dieses Gewichtsverhältniss zweier verschiedener kleinster untheilbarer Stückchen wird „kleinstes untheilbares Verhältniss" genannt. In entsprechender Weise würde man, wenn ein Körper von grüner Farbe mit einem anderen Körper von grüner Farbe eine Verbindung einginge, das Gewichtsverhältniss, in welchem beide Körper in der Verbindung enthalten sind, ein grünes Verhältniss nennen müssen.

Berlin, im October 1865.

Nachtrag zur vorstehenden Abhandlung.

Eine erneute Beschäftigung mit dem im Obigen behandelten Probleme leitete mich zur Auffindung einiger Vereinfachungen meiner Methode, welche ich mir erlauben möchte hier nachträglich mitzutheilen. Dieselben erweisen sich namentlich bei weiten Fehlergrenzen als vortheilhaft.

Mein neues Verfahren ist als eine Fortbildung des frühern zu betrachten und kann ohne die Kenntniss jenes nicht verstanden werden. Ich will dasselbe klar machen durch Behandlung der drei in meinem als Einleitung zu dieser Abhandlung dienenden offenen Sendschreiben unter G, H und I gestellten Aufgaben.

Was die neu einzuführenden Vereinfachungen meines Verfahrens betrifft, so gilt darüber freilich die schon mehrfach gemachte Bemerkung, dass nämlich jede Vereinfachung eine grössere Aufmerksamkeit von Seiten des Rechnenden erfordert. Wem also das frühere Verfahren schon complicirt genug war, der thut besser, bei jenem stehen zu bleiben.

Was die zu lösenden Aufgaben angeht, so muss ich von dem im Sendschreiben darüber Gesagten als wesentlich nur wiederholen, dass ich als Atomgewichte diejenigen meines Lehrbuchs (Seite 52) zu Grunde gelegt habe, nämlich $O = 32$, $H = 2$, $C = 24$, $N = 28$, $S = 64$, $Cl = 71$.

Aufgabe G.

Ein Körper bestehe aus 42,9 bis 47,9 Prozent Kohlenstoff, 4,0 bis 5,0 Procent Wasserstoff, im übrigen aus Sauerstoff. Es sollen alle Formeln für diese Verbindung angegeben werden, in welchen $c < 14$ ist.

Eine vorläufige Aufstellung kann, wenn man will, immer entbehrt werden. Die verschiedenen G_k, G_g und G sind dann die einzigen Zahlen, auf die man seine Schlüsse zu bauen hat.

Da die hier zur Verwendung kommenden Atomgewichtszahlen 24, 2 und 32 den gemeinschaftlichen Theiler 2 haben, so ist es gut, diesen auszuscheiden und, also $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$ zu setzen.

Ueber die Berechnung der G_k und G_g ist nichts Neues zu sagen. Ich habe dieselben deshalb unten Seite 63 in der Form mitgetheilt, wie sie in der Rechnung zu verwenden sind, nämlich als ganze Zahlen.

Die Ausführung der Rechnung ist nun folgende. Man überschreibt 7 Spalten bezüglich mit c, h, G_k^1, G_g^1, E, Z, o. Man setzt (in Gedanken) $c = 1$ und sucht das kleinste h, welches zu $c = 1$ passt. Ein zu $c = 1$ passendes h ist indessen nicht vorhanden. Denn wenn $c = 1$

ist, so muss G zwischen denselben Grenzen wie 26 und 27, oder, wie ich mich zur Abkürzung ausdrücken will, zwischen 26 und 27 liegen. Ein solches G passt aber weder zu $h = 1$, wo G zwischen 20 und 25 enthalten sein muss, noch auch zu $h = 2$, wo G zwischen 40 und 50 liegt. Man trägt deshalb den Werth $c = 1$ in die Tabelle gar nicht ein. Hätte man eine vorläufige Aufstellung gemacht, so würde sich aus dieser unmittelbar ergeben haben, dass zu $c = 1$ kein h passt.

Man setzt weiter (in Gedanken) $c = 2$. Jetzt liegt G zwischen 51 und 55. Ein zu $c = 2$ passendes h existirt nicht.

Man setzt $c = 3$. Das kleinste hierzu passende h ist 4. Man trägt beide Werthe in die Tabelle ein. Man vergleicht G_k für $c = 3$ mit G_k für $h = 4$, also 76 mit 80, und trägt die grössere beider Zahlen, nämlich 80, ein unter G_k^1. Eben so vergleicht man G_g für $c = 3$ mit G_g für $h = 4$, also 83 mit 100, und trägt die kleinere, nämlich 83, ein unter G_g^1.

Die Buchstaben E und Z sind gewählt als Anfangsbuchstaben der Wörter erster und zweiter. E bedeutet den ersten Theil des Atomgewichts des in Rede stehenden Körpers, das soll heissen sein Atomgewicht mit Ausschluss des Sauerstoffs. In dem jetzt vorliegenden Falle ist E gleich $3C + 4H = 40$. Wenn das ganze Atomgewicht des in Frage stehenden Körpers, wie unter G_k^1 und G_g^1 verzeichnet ist, zwischen 80 und 83 liegt, der erste Theil des Atomgewichts aber 40 beträgt, so folgt, dass der zweite Theil des Atomgewichts zwischen $80 - 40$ und $83 - 40$ enthalten sein muss. Unter Z schreibt man also 40 bis 43.

Man sieht schliesslich nach, wie viel durch das Atomgewicht des Sauerstoffs (16) theilbare Zahlen zwischen 40 und 43 liegen. Eine solche Zahl ist zwischen 40 und 43 gar nicht enthalten. Es folgt, dass zu $c = 3$ und $h = 4$ kein einziges o passt. Man deutet dies an durch ein unter o geschriebenes Minuszeichen.

So ist also die erste Zeile vollendet.

Man sieht (in Gedanken) nach, ob h erhöht werden darf zu 5. Dies ist offenbar nicht der Fall, da die Zahlen von 100 bis 125 (für $h = 5$) mit den Zahlen von 76 bis 83 (für $c = 3$) nicht zusammenfallen.

Man setzt $c = 4$, $h = 5$, $G_k^1 = 101$, $G_g^1 = 111$, $E = 53$, $Z = 48$ bis 58. Unter den Zahlen von 48 bis 58 ist eine, nämlich 48, durch 16 theilbar; man schreibt deshalb $\frac{48}{16}$ oder vielmehr 3 unter o. So ist die erste passende Formel, nämlich $C^4H^5O^3$, gefunden.

Ist $c = 4$, so kann h nicht auf 6 erhöht werden.

Man setzt $c = 5$. Man sucht in der Tabelle über h das erste G_g, welches gleich oder grösser als G_k für $c = 5$ ist. Dieses G_g ist 150; das zugehörige h ist 6. Diesen Werth schreibt man also unter h.

Noch mehr Erläuterung wird wohl nicht nothwendig sein. Ich lasse die ganze Rechnung jetzt folgen.

c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13.
G_k=26, 51, 76, 101, 126, 151, 176, 201, 226, 251, 276, 301, 326.
G_g=27, 55, 83, 111, 139, 167, 195, 223, 251, 279, 307, 335, 363.

h = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,
G_k=20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200,
G_g=25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250,
h = 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19.
G_k=220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380.
G_g=275, 300, 325, 350, 375, —, —, —, —.

Z = 16, 32, 48, 64, 80, 96, 112, 128, 144, 160, 176, 192.
o = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.

c	h	G_k^1	G_g^1	E	Z	o
3	4	80	83	40	40 bis 43	—
4	5	101	111	53	48 „ 58	3
5	6	126	139	66	60 „ 73	4
6	7	151	167	79	72 „ 88	5
	8	160	167	80	80 „ 87	5
7	8	176	195	92	84 „ 103	6
	9	180	195	93	87 „ 102	6
8	9	201	223	105	96 „ 118	6,7
	10	201	223	106	95 „ 117	6,7
	11	210	223	107	113 „ 116	—
9	10	226	250	118	108 „ 132	7,8
	11	226	251	119	107 „ 132	7,8
	12	240	251	120	120 „ 131	8
10	11	251	275	131	120 „ 144	8,9
	12	251	279	132	119 „ 147	8,9
	13	260	279	133	127 „ 146	8,9
11	12	276	307	144	132 „ 156	9
	13	276	307	145	131 „ 162	9,10
	14	280	307	146	134 „ 161	9,10
	15	300	307	147	153 „ 160	10
12	13	301	325	157	144 „ 168	9,10
	14	301	335	158	143 „ 177	9,10
	15	301	335	159	142 „ 176	9,10
	16	320	335	160	160 „ 175	10
13	14	326	350	170	156 „ 180	10,11
	15	326	363	171	155 „ 192	10, 11, 12
	16	326	363	172	154 „ 191	10,11
	17	340	363	173	167 „ 190	11
	18	360	363	174	186 „ 189	—

Aufgabe H.

Ein Körper bestehe aus 42,9 bis 47,9 Prozent Kohlenstoff, 4,0 bis 5,0 Prozent Wasserstoff, 21,4 bis 28,0 Prozent Stickstoff, im übrigen aus Sauerstoff. Es sollen alle Formeln für diese Verbindung angegeben werden, in welchen $c < 14$ ist.

Die Atomgewichte der betreffenden Elemente sind $C = 12$, $H = 1$, $N = 14$, $O = 16$.

Da der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt in dieser Aufgabe gleich dem in der vorigen Aufgabe ist, so bleiben auch die G_k und G_g für die verschiedenen c und h denjenigen in der vorigen Aufgabe gleich.

Nachdem man noch die nothwendigen G_k und G_g für n berechnet hat — es ist klar, dass kein G_k und kein G_g berechnet zu werden braucht, welches voraussichtlich grösser ist als G_g für $c = 13$, also grösser wie 363 — verfährt man weiter, wie folgt.

Man überschreibt 10 Spalten bezüglich mit c, h, G_k^1, G_g^1, n, G_k^2, G_g^2, E, Z, o.

Wegen der eben erwähnten Uebereinstimmung der vorigen Aufgabe mit der gegenwärtigen in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstoff sind auch in der folgenden Tabelle die in den vier ersten Spalten stehenden Zahlen jedesmal gleich den entsprechenden Zahlen in der vorigen Tabelle. Man schreibt also in der ersten Zeile 3 unter c, 4 unter h, 80 unter G_k^1, 83 unter G_g^1. Man sucht in der Tabelle über n das erste G_g, welches gleich oder grösser als G_k^1 ist. Man findet 130 und das zugehörige n ist 2. Da jedoch das zu $n = 2$ gehörige $G_k = 100$, also grösser wie G_g^1 ist, so sieht man, dass zu $c = 3$ und $h = 4$ kein n passt. Man setzt deshalb unter n ein Minuszeichen.

Man setzt weiter $c = 4$, $h = 5$, $G_k^1 = 101$, $G_g^1 = 111$. Man sucht in der Tabelle über n das erste G_g, welches gleich oder grösser als G_k^1 ist, und schreibt das zugehörige n, nämlich 2 in die Spalte n. Man vergleicht G_k^1 mit G_k für $n = 2$ und schreibt die grössere von beiden Zahlen, nämlich 101, in die Spalte G_k. Eben so vergleicht man G_g^1 mit G_g für $n = 2$ und schreibt die kleinere beider Zahlen, nämlich 111, in die Spalte G_g^2. Nunmehr berechnet man $E = 4C + 5H + 2N = 81$. Unter Z schreibt man weiter $G_k^2 - E$ bis $G_g^2 - E$, das heisst also 20 bis 30. Da unter den Zahlen von 20 bis 30 keine durch das Atomgewicht des Sauerstoffs 16 theilbare enthalten ist, so deutet man dies in der Spalte o durch ein Minuszeichen an.

Man untersucht (in Gedanken), ob sich n erhöhen lässt zu 3. Dies ist nicht der Fall, da G_k für $n = 3$ grösser ist wie G_g.

Man setzt weiter c = 5, h = 6, G_k^1 = 126, G_g^1 = 139, n = 2, G_k^2 = 126, G_g^2 = 130, E = 94, Z = 32 bis 36. Unter den Zahlen von 32 bis 36 ist eine durch 16 theilbare enthalten. Man schreibt also $\frac{32}{16}$ oder vielmehr 2 unter o.

So ist als erste der vorliegenden Aufgabe entsprechende Formel gefunden $C^5H^6N^2O^2$.

Ich lasse jetzt die ganze Berechnung folgen.

n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
G_k = 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400
G_g = 65, 130, 196, 261, 327, 392, —, —

c	h	G_k^1	G_g^1	n	G_k^2	G_g^2	E	Z	o
3	4	80	83	—					
4	5	101	111	2	101	111	81	20 bis 30	—
5	6	126	139	2	126	130	94	32 „ 36	2
6	7	151	167	3	151	167	121	30 „ 46	2
	8	160	167	3	160	167	122	38 „ 45	—
7	8	176	195	3	176	195	134	42 „ 61	3
	9	180	195	3	180	195	135	45 „ 60	3
8	9	201	223	4	201	223	161	40 „ 62	3
	10	201	223	4	201	223	162	39 „ 61	3
	11	220	223	4	220	223	163	57 „ 60	—
9	10	226	250	4	226	250	174	52 „ 76	4
				5	250	250	188	62	—
	11	226	251	4	226	251	175	51 bis 76	4
				5	250	251	189	61 „ 62	—
	12	240	251	4	240	251	176	64 „ 75	4
				5	250	251	190	60 „ 61	—
10	11	251	275	4	251	261	187	64 „ 74	4
				5	251	275	201	50 „ 74	4
	12	251	279	4	251	261	188	63 „ 73	4
				5	251	279	202	49 „ 77	4
	13	260	279	4	260	261	189	71 „ 72	—
				5	260	279	203	57 „ 76	4
11	12	276	300	5	276	300	214	62 „ 86	4,5
				6	300	300	228	72	—
	13	276	307	5	276	307	215	61 bis 92	4,5
				6	300	307	229	71 „ 78	—
	14	280	307	5	280	307	216	64 „ 91	4,5
				6	300	307	230	70 „ 77	—
	15	300	307	5	300	307	217	83 „ 90	—
				6	300	307	231	69 „ 76	—

n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.
G_k = 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400.
G_g = 65, 130, 196, 261, 327, 392, —, —.

c	h	G_k^1	G_g^1	n	G_k^2	G_g^2	E	Z	o
12	13	301	325	5	301	325	227	74 bis 98	5,6
				6	301	325	241	60 „ 84	4,5
	14	301	335	5	301	327	228	73 „ 99	5,6
				6	301	335	242	59 „ 93	4,5
	15	301	335	5	301	327	229	72 „ 98	5,6
				6	301	335	243	58 „ 92	4,5
	16	320	335	5	320	327	230	90 „ 97	6
				6	320	335	244	76 „ 91	5
13	14	326	350	5	326	327	240	86 „ 87	—
				6	326	350	254	72 „ 96	5,6
				7	350	350	268	82	—
	15	326	363	5	326	327	241	85 bis 86	—
				6	326	363	255	71 „ 108	5,6
				7	350	363	269	81 „ 94	—
	16	326	363	5	326	327	242	84 „ 85	—
				6	326	363	256	70 „ 107	5,6
				7	350	363	270	80 „ 93	5
	17	340	363	6	340	363	257	83 „ 106	6
				7	350	363	271	79 „ 92	5
	18	360	363	6	360	363	258	102 „ 105	—
				7	360	363	272	88 „ 91	—

Man sieht, wie schon im Sendschreiben unter Aufgabe H (Seite 33*) bemerkt worden ist, dass für c = 12 die Anzahl der Formeln 14 beträgt, für c = 13 dagegen nur 9.

Ich brauche kaum besonders hervorzuheben, dass die Art, nach welcher in den beiden letzten Aufgaben die Anzahl der Sauerstoffatome berechnet worden ist, nur Anwendung finden kann bei einem Bestandtheile einer Verbindung, welcher nicht direct, sondern nur durch den Verlust bestimmt ist. Da jedoch auch andere Körper nicht selten bei Analysen eben so wie der Sauerstoff behandelt werden, so mag es nicht ganz überflüssig sein, darauf hinzuweisen, wie für jeden nicht bestimmten — oder, wie man sich gern zarter ausdrückt, durch den Verlust bestimmten — Bestandtheil einer Verbindung dieselbe Berechnungsweise angewendet werden muss.

Aufgabe J.

Ein Körper bestehe aus 31,8 bis 36,8 Procent Kohlenstoff, 3,5 bis 10,1 Procent Stickstoff, 6,3 bis 7,3 Procent Wasserstoff, 29,0 bis

32,8 Procent Schwefel, 16,2 bis 23,6 Procent Chlor. Von der Entstehung dieser Zahlen ist im Sendschreiben unter Aufgabe J (Seite 34*) die Rede gewesen. Es sollen alle Formeln für diese Verbindung berechnet werden, in welchen $n < 3$ ist.

Ein Versuch, nach der oben auf Seite 45 und 48 beschriebenen Art engere Fehlergrenzen zu erhalten, erweist sich als nutzlos.

Da nur Formeln mit $n = 1$ und $n = 2$ gesucht werden, und da jede Formel mit $n = 1$ aus irgend einer Formel mit $n = 2$ durch Division aller Atomzählen mit 2 sich ableitet, so braucht man nur die sämmtlichen Formeln mit $n = 2$ aufzusuchen.

Die Atomgewichte der vorkommenden Elemente haben keinen gemeinschaftlichen Theiler. Es ist also $C = 24$, $N = 28$, $H = 2$, $S = 64$, $Cl = 71$.

Um die vorläufige Aufstellung unnöthig zu machen, verfährt man folgendermaassen.

Da nur Formeln mit $n = 2$ gesucht werden, so bestimmt man zunächst G_k und G_g für $n = 2$. Man findet $G_k = 555$, $G_g = 1600$. Beide Werthe brauchen natürlich nur abgekürzt, das heisst als ganze Zahlen, berechnet zu werden, da aus ihnen keine weiteren Werthe abzuleiten sind. Man weiss nun, dass keine anderen G_k und G_g in die Berechnung eingehen können als solche, die zwischen denselben Grenzen wie 555 und 1600 liegen. Man braucht also alle G_k und G_g, welche voraussichtlich ausserhalb jener Grenzen liegen werden, nicht zu berechnen.

Man setzt weiter alle übrigen Atomzahlen $= 1$, und bestimmt die zugehörigen G_k und G_g in Form gemischter Zahlen. So findet man zuerst $c = 1$, $G_k = 65\,{}^{5}/_{23}$, $G_g = 75\,{}^{25}/_{53}$. Man dividirt mit dem abgekürzten G_g für $c = 1$ in das abgekürzte G_k für $n = 2$, also mit 75 in 555, und findet als Quotienten 7 und einen Bruch. Statt des Bruches setzt man 1; der gefundene Quotient heisst also 8. Man berechnet G_g für $c = 8$ genau und findet $603\,{}^{41}/_{53}$. Da diese Zahl, wie es nicht anders sein kann, zwischen 555 und 1600 liegt, so ist es sicher, dass c den Werth 8 annehmen kann. Durch eine oberflächliche Rechnung untersucht man, ob vielleicht auch $c = 7$ sein könnte. Da $603 - 75 = 528$, also viel kleiner als 555 ist, so zeigt sich, dass nicht $c = 7$ sein kann. Man hat demnach nur auf die (Seite 28) beschriebene Weise von $c = 8$ ab die verschiedenen G_g zu berechnen, und diese Berechnung ist fortzuführen, bis man zu einer Zahl kommt, die grösser als 1600 ist. G_g für $c = 21$ beträgt 1584 und ist das letzte, welches noch berechnet werden muss.

In derselben Weise verfährt man mit G_k für c. Man dividirt also mit 65 (besser als mit 66) in 555 und findet 9. Man berechnet G_k für

$c = 9$ zu $586^{22}/_{23}$. G_k für $c = 8$ ist offenbar kleiner als 555 und braucht deshalb nicht mehr berechnet zu werden. Als letztes zu berechnendes G_k findet sich dasjenige für $c = 24$, welches 1566 beträgt.

In gleicher Weise verfährt man bei den übrigen Bestandtheilen. Für $h = 1$ findet man $G_k = 27^{29}/_{73}$, $G_g = 31^{47}/_{63}$. Man dividirt mit 31 in 555, setzt statt des Bruches 1 und findet 18. Man berechnet G_g für $h = 18$ zu $571^{24}/_{63}$. Für $h = 17$ würde man offenbar ein G_g bekommen, welches kleiner als 555 wäre. Es ist also 18 der kleinste Werth, den h annehmen kann. — Um zu finden, von wo ab die G_k für h zu berechnen sind, dividirt man mit 27 in 555 und findet auf die mehrfach erwähnte Art als Quotienten 21. Man berechnet G_k für $h = 21$ zu $575^{25}/_{73}$. G_k für $h = 20$ braucht, wie man leicht sieht, nicht mehr berechnet zu werden.

Eben so findet man ferner das kleinste $s = 3$, das kleinste $cl = 2$.

Es ist nun durchaus nicht nothwendig, im allgemeinen aber doch vortheilhaft, die verschiedenen Atomzahlen der Grösse nach zu ordnen. Die sich ergebende Reihenfolge ist n, cl, s, c, h.

Man verfährt weiter, wie folgt (siehe unten Seite 71). Man überschreibt 14 Spalten bezüglich mit n, cl, G_k^1, G_g^1, s, G_k^2, G_g^2, c, G_k^3, G_g^3, h, G_k^4, G_g^4, G. Zur Erleichterung der Orientirung ist diesen 14 Spalten noch eine 15te mit der Zeilennummer Z vorgesetzt.

In Zeile 1 schreibt man 2 unter n, dann 2 unter cl. Man vergleicht G_k für $n = 2$ mit G_k für $cl = 2$, also 555 mit 602, und schreibt die grösste dieser beiden Zahlen unter G_k^1. Eben so vergleicht man G_g für $n = 2$ mit G_g für $cl = 2$, also 1600 mit 876, und schreibt die kleinste dieser beiden Zahlen unter G_g^1. Nunmehr sucht man in der Tabelle, welche G_k und G_g für die verschiedenen s enthält, das kleinste G_g auf, welches gleich oder grösser als G_k^1 ist. Das gesuchte G_g ist 662, das zugehörige s ist 3; diese Zahl 3 schreibt man in die Spalte s. Jetzt vergleicht man G_k^1 mit G_k für $s = 3$ und setzt die grösste beider Zahlen, nämlich 602, unter G_k^2. Eben so vergleicht man G_g^1 mit G_g für $s = 3$ und schreibt die kleinste beider Zahlen, nämlich 662, unter G_g^2. In solcher Art fährt man weiter fort. Man sucht also in der Tabelle über c, G_k und G_g das kleinste G_g, welches gleich oder grösser als G_k^2 ist. Man findet 603; das zugehörige c ist 8; diese Zahl wird in die Spalte c geschrieben. In gleicher Weise wie vorher findet man, indem man sich erinnert, dass das bei G_k unter $c = 8$ geschriebene Minuszeichen eine Zahl bedeutet, die kleiner als 555 ist, $G_k^3 = 602$, $G_g^3 = 603$. In der Tabelle über h findet man das kleinste G_g, welches

gleich oder grösser als G_k^3 ist, zu 603, das zugehörige h zu 19. Hieraus findet man $G_k^4 = 602$, $G_g^4 = 603$. Endlich berechnet man G zu 620. Da $G = 620$ nicht zwischen denselben Grenzen liegt wie G_k^4 und G_g^4, so ist das geprüfte System von Zahlen nicht brauchbar und man schreibt hinter 620 ein Minuszeichen.

Als Regel ohne Ausnahme ist festzuhalten, dass, wenn ein System von Atomzahlen geprüft worden ist, das nächste zu prüfende System nach der oben auf Seite 22 beschriebenen Weise aus dem vorigen abgeleitet werden muss. Hiernach hätte man in vorliegendem Falle in der folgenden Zeile unter h zu schreiben 20. Dies thut man jedoch nicht, wie sogleich gezeigt werden wird.

Das wesentlichste Mittel zur Abkürzung der eben begonnenen Tabelle besteht darin, dass man jedesmal, wenn man ein nichtpassendes System von Atomzahlen gefunden hat, die Gründe dieses Nichtpassens genau untersucht. Hieraus ergiebt sich dann fast immer ein Schluss über das Passen oder Nichtpassen des nächsten Systems oder auch einer ganzen Reihe von folgenden Systemen.

Im vorliegenden Falle rührt das Nichtpassen des Systems in Zeile 1 davon her, dass $G = 620$ grösser ist als $G_g^4 = 603$. Wird bei $h = 20$ dieser Grund des Nichtpassens fortbestehen? Offenbar ja. Da nämlich G_g für $c = 8$ gleich 603 ist, und da also, so lange $c = 8$ ist, $G_g^4 = 603$ bleibt, während G mit zunehmendem h über 620 hinaus immer mehr wächst, so folgt, dass auch aus $h = 20$ und aus jedem noch grösseren h immer nur nichtpassende Systeme hervorgehen können.

Aus diesem Grunde wird in Zeile 2 sogleich c erhöht und $= 9$ gesetzt. Man findet $G_k^3 = 602$, $G_g^3 = 662$. Man sucht wieder dasjenige h, für welches G_g mindestens $= 602$ ist; man findet $h = 19$. Es ergiebt sich $G_k^4 = 602$, $G_g^4 = 603$, $G = 644$.

Das Nichtpassen des Systems in Zeile 2 rührt davon her, dass $G <$ als G_g^4 ist. Um ein passendes System zu erhalten, muss statt $G_g^4 = 603$, welches von h herrührt, eine Zahl gesetzt werden, welche mindestens $= 644$ ist. Dasjenige G_g für h, welches dieser Bedingung genügt, ist 666 für $h = 21$.

In Zeile 3 setzt man also $h = 21$, $G_k^4 = 602$, $G_g^4 = 662$, $G = 648$. Das System passt und ergiebt die erste Formel $N^2Cl^2S_3C^9H^{21}$. Eben so passen auch die Systeme in Zeile 4 und 5. Das folgende System würde nicht mehr passen, weil G_k^4 für $h = 24$ gleich 658, folglich grösser wie $G = 654$ werden würde.

In der nächsten Zeile 6 wird wieder c erhöht zu 10. Man findet dazu $G_k^3 = 653$, $G_g^3 = 662$, $h = 21$, $G_k^4 = 653$, $G_g^4 = 662$,

$G = 672$, welches letztere nicht passt. Da $G_g^4 = 662$ herrührt von s, so kann es durch Erhöhung von h nicht erhöht werden. Es passt also kein einziges h, und aus demselben Grunde auch kein einziges c.

In Zeile 7 wird also s erhöht zu 4. Man findet $G_k^2 = 781$, $G_g^2 = 876$, $c = 11$, $G_k^3 = 781$, $G_g^3 = 830$, $h = 25$, $G_k^4 = 781$, $G_g^4 = 793$, $G = 768$, welches letztere nicht passt.

Um ein möglicherweise passendes System zu erhalten, müsste G um 13 zunehmen, damit es gleich G_k^4 würde. Zu einer Zunahme von G um 13 wäre eine Zunahme von h um 7 erforderlich. Setzte man aber $h = 25 + 7 = 32$, so würde zwar $G = 782$, zugleich aber $G_k^4 = 877$. Es passt also kein einziges h, und in Zeile 8 muss c erhöht werden auf 12.

Zu Zeile 9 bis 18 ist nichts zu bemerken.

Nach Vollendung von Zeile 18 hat man zu fragen, ob h erhöht werden kann auf 31. Dies ist offenbar nicht der Fall, weil dadurch G kleiner werden würde wie G_k^4. Man fragt weiter, ob etwa c erhöht werden kann auf 14. Auch dies ist nicht möglich, weil dann G_k^4 mindestens gleich 914, also grösser wie G_g^4 werden würde, welches von cl herrührt und also seinen Werth 876 beibehält. Auf die Frage endlich, ob s erhöht werden kann auf 5, ist aus demselben Grunde mit nein zu antworten, weil G_k für $s = 5$ den Werth 976 hat. Es bleibt also nichts anderes übrig, als in Zeile 19 das cl zu erhöhen auf 3.

Zu Zeile 20 bis 40 ist nichts zu bemerken.

Nach Vollendung von Zeile 40 ist eine Erwägung neuer Art zu machen. In Zeile 40 hat man $n = 2$, $cl = 3$, $G_k^1 = 903$, $G_g^1 = 1314$, $s = 6$, $G_k^2 = 1171$, $G_g^2 = 1314$, $c = 18$, $G_k^3 = 1174$, $G_g^3 = 1314$, $h = 37$, $G_k^4 = 1174$, $G_g^4 = 1174$, $G = 1159$. Das letztere passt nicht, weil es um 15 kleiner ist als G_k^4. Der Grund des Nichtpassens kann nicht gehoben werden durch Erhöhung von h auf 45; denn hierdurch würde zwar G steigen auf 1175, zugleich aber G_k^4 auf 1233. Weiter jedoch kann der Grund des Nichtpassens auch nicht hinweggeräumt werden durch Erhöhung von c. In Zeile 40 rührt nämlich das $G_k^4 = 1174$ her von c. Wollte man nun c erhöhen auf 19, so würde dadurch zwar G um 24, zugleich aber G_k^4 um 66 steigen. Durch weitere Erhöhung von c kann also niemals G die Grösse von G_k^4 erreichen. Es muss deshalb in Zeile 41 das s erhöht werden auf 7.

Diese Erläuterungen werden genügen. Auch habe ich es nicht für nöthig gehalten, die sogleich folgende Tabelle noch über Zeile 41 hinaus fortzuführen, da die Resultate der ganzen Berechnung oben im Sendschreiben unter Aufgabe J (Seite 34*) mitgetheilt sind.

Nur eine Bemerkung noch möchte ich mir erlauben. Bei Berechnungen der vorliegenden Art drängt sich wohl der Gedanke auf, es sei vortheilhaft, die verschiedenen G_k und G_g immer erst dann zu bestimmen, wenn man sie gerade gebraucht. Wendet man diese Regel bei der gegenwärtigen Aufgabe an, so ergiebt sich allerdings, dass man von den G_k und G_g für h manche recht gut entbehren kann. Dennoch halte ich es nicht für rathsam, durch Nichtberechnung der überflüssigen G_k und G_g eine Erleichterung der Arbeit herbeiführen zu wollen, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil das Berechnen der G_k und G_g ausser der Reihe mehr Mühe macht und leichter zu Fehlern führt, als wenn diese Bestimmung nach der auf Seite 28 beschriebenen Art der Reihe nach vorgenommen wird.

n = 2	cl = 2, 3	s = 3, 4, 5, 6, 7
G_k = 555	G_k = 602, 903	G_k = 586, 781, 976, 1171, 1366
G_g = 1600	G_g = 876, 1314	G_g = 662, 882, 1103, 1324, 1544

c = 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
G_k = —, 587, 653, 718, 783, 848, 914, 979, 1044, 1109, 1174
G_g = 603, 679, 754, 830, 905, 981, 1056, 1132, 1207, 1283, 1358

h = 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29,
G_k = —, —, —, 576, 603, 631, 658, 685, 713, 740, 768, 795,
G_g = 571, 603, 634, 666, 698, 730, 761, 793, 825, 857, 888, 920,

h = 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, . . ., 45
G_k = 822, 850, 877, 905, 932, 959, 987, 1014, 1042, . . ., 1233
G_g = 952, 984, 1015, 1047, 1079, 1111, 1142, 1174, 1206, . . ., 1428

Z	n	cl	G^1_k	G^1_g	s	G^2_k	G^2_g	c	G^3_k	G^3_g	h	G^4_k	G^4_g	G
1	2	2	602	876	3	602	662	8	602	603	19	602	603	620—
2								9	602	662	19	602	603	644—
3											21	602	662	648+
4											22	603	662	650+
5											23	631	662	652+
6								10	653	662	21	653	662	672—
7					4	781	876	11	781	830	25	781	793	768—
8								12	783	876	25	783	793	792+
9											26	783	825	794+
10											27	783	857	796+
11											28	783	888	798+
12											29	795	876	800+
13								13			25	783	793	816—
14											26	783	825	818+

Z	n	cl	G_k^1	G_g^1	s	G_k^2	G_g^2	c	G_k^3	G_g^3	h	G_k^4	G_g^4	G
15	2	2	602	876	4	781	876	13	783	876	27	783	857	820+
16											28	783	876	822+
17											29	795	876	824+
18											30	822	876	826+
19		3	903	1314	5	976	1103	13	976	981	31	976	981	963—
20								14	976	1056	31	976	984	987—
21											32	976	1015	989+
22											33	976	1047	991+
23											34	976	1056	993+
24											35	976	1056	995+
25											36	987	1056	997+
26								15	976	1103	31	976	984	1011—
27											32	976	1015	1013+
28											33	976	1047	1015+
29											34	976	1079	1017+
30											35	976	1103	1019+
31											36	987	1103	1021+
32											37	1014	1103	1023+
33								16	1044	1103	33	1044	1047	1039—
34											36	1044	1103	1045+
35											37	1044	1103	1047+
36											38	1044	1103	1049+
37								17	1109	1103	—			
38					6	1171	1314	16	1171	1207	37	1171	1174	1111—
39								17	1171	1283	37	1171	1174	1135—
40								18	1174	1314	37	1174	1174	1159—
41					7	1366	1314	—						

Zum Schluss möchte ich noch mir selbst einen kleinen Dank ausdrücken. Da ich nämlich wegen eines Augenübels nicht lesen und schreiben darf, so wäre es mir kaum möglich gewesen, die in dem vorstehenden Aufsatze mitgetheilten Berechnungen, die immerhin einige Fehler enthalten mögen, in der Weise, wie es geschehen ist, durchzuführen, wenn ich mich nicht dabei fortwährend der in meiner „Neuen Methode zur Vermeidung und Auffindung von Rechenfehlern" (Berlin 1855) beschriebenen Neuner- und Elferprobe bedient hätte, die sich leicht im Kopfe machen lassen.

Berlin, im Mai 1866.

Inhalt.



Buchdruckerei von Gustav Lange in Berlin, Friedrichsstrasse 103.

R

dass man nur Wörter und Sätze, nie aber eine Regel erlernt. Zwischen den beiden Extremen eines rein praktischen und eines möglichst theoretischen Lernens giebt es natürlich unzählige Zwischenstufen. Der Verfasser ist aber der Meinung, dass unter sonst gleichen Umständen diejenige Methode am schnellsten zum Ziele führt und zugleich die Entwickelung des Verstandes am meisten fördert, welche so viel wie möglich alle Thatsachen auf Gesetze zurückführt oder vielmehr alle Thatsachen als Folgerungen aus den aufgestellten Gesetzen vom Schüler ableiten lässt.

Was die Menge des den Schülern im chemischen Unterrichte darzubietenden Stoffes betrifft, so kann der Verfasser seine Ansicht nicht besser ausdrücken als durch die Worte aus der Unterrichts- und Prüfungsordnung für preussische Realschulen: Weniges gründlich betrieben weckt bei der Mehrzahl der Schüler unfehlbar ein nachhaltiges Interesse, während die Ueberschüttung mit Vielem, besonders mit vereinzelten Notizen, die Empfänglichkeit des Geistes abstumpft und auch bei den Fleissigen ein todtes Wissen zur Folge hat.

Den **stöchiometrischen Aufgaben** ist eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es wird gezeigt, dass eine grosse Anzahl derselben mit Hülfe weniger, dem Gedächtnisse leicht einzuprägender Zahlen ohne Mühe mit einer Genauigkeit sich lösen lässt, die für gewöhnliche Zwecke mehr als ausreichend ist.

Die **Anwendung von Figuren** wurde nicht für nothwendig gehalten, und zwar unter der Voraussetzung, dass bei einem erspriesslichen Unterrichte in der Chemie alle Experimente, bei denen dies irgend thunlich ist, dem Auge des Schülers vorgeführt werden müssen. Dagegen soll eine möglichst genaue wörtliche Beschreibung von Apparaten und Versuchen dazu dienen, dass auch der Schüler sich die Fähigkeit aneignet, einen Gegenstand oder einen Vorgang mit klaren Worten zu beschreiben. Wenn die einfachsten und am häufigsten vorkommenden **Manipulationen** mit einer gewissen Ausführlichkeit behandelt sind, so ist dies vornehmlich zu dem Zwecke geschehen, dass der Schüler in den Stand gesetzt werde, die gesehenen Versuche selbstständig zu wiederholen.



